

INTERNATIONAL COOPERATION TREATY

From the INTERNATIONAL BUREAU

PCT

NOTIFICATION OF ELECTION

(PCT Rule 61.2)

To:

Assistant Commissioner for Patents
United States Patent and Trademark
Office
Box PCT
Washington, D.C.20231
ETATS-UNIS D'AMERIQUE

in its capacity as elected Office

Date of mailing:

13 July 2000 (13.07.00)

International application No.:

PCT/JP99/06061

Applicant's or agent's file reference:

P99-58

International filing date:

29 October 1999 (29.10.99)

Priority date:

28 December 1998 (28.12.98)

Applicant:

MATSUI, Hisaji et al

1. The designated Office is hereby notified of its election made:



in the demand filed with the International preliminary Examining Authority on:

24 May 2000 (24.05.00)



in a notice effecting later election filed with the International Bureau on:

2. The election ☒ was

was not

made before the expiration of 19 months from the priority date or, where Rule 32 applies, within the time limit under Rule 32.2(b).

The International Bureau of WIPO
34, chemin des Colombettes
1211 Geneva 20, Switzerland

Facsimile No.: (41-22) 740.14.35

Authorized officer:

J. Zahra

Telephone No.: (41-22) 338.83.38

THIS PAGE BLANK (USPTO)



(51) 国際特許分類7 C01B 31/02, B01J 20/20, F17C 11/00		A1	(11) 国際公開番号 WO00/40509
			(43) 国際公開日 2000年7月13日(13.07.00)
(21) 国際出願番号 PCT/JP99/06061		(22) 国際出願日 1999年10月29日(29.10.99)	
(30) 優先権データ 特願平10/372258 1998年12月28日(28.12.98) JP 特願平11/159178 1999年6月7日(07.06.99) JP		(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 大阪瓦斯株式会社 (OSAKA GAS COMPANY LIMITED)[JP/JP] 〒541-0046 大阪府大阪市中央区平野町四丁目1番2号 Osaka, (JP)	
(72) 発明者; および (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ) 松井久次(MATSUI, Hisaji)[JP/JP] 〒630-8273 奈良県奈良市押上町20-1 Nara, (JP) 西田亮一(NISHIDA, Ryoichi)[JP/JP] 〒630-0136 奈良県生駒市白庭台2丁目3-11 Nara, (JP) 西野 仁(NISHINO, Hitoshi)[JP/JP] 〒600-8898 京都府京都市下京区西七条東御前町39 KRPレジデンス308号 Kyoto, (JP) 山口千春(YAMAGUCHI, Chiharu)[JP/JP] 〒673-0869 兵庫県明石市大蔵谷字東山485-70 Hyogo, (JP)		(74) 代理人 三枝英二, 外(SAEGUSA, Eiji et al.) 〒541-0045 大阪府大阪市中央区道修町1-7-1 北浜TNKビル Osaka, (JP)	
		(81) 指定国 CA, CN, JP, KR, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE)	
		添付公開書類 国際調査報告書	
(54)Title: AMORPHOUS NANO-SCALE CARBON TUBE AND PRODUCTION METHOD THEREFOR			
(54)発明の名称 アモルファスナノスケールカーボンチューブおよびその製造方法			
(57) Abstract A linear, nano-scale-order amorphous carbon tube provided with an extended-period, stable occlusion power for various kinds of gases and being stable in shape; and a novel industrial production method for the carbon tube with high purity, high yield and high mass-productivity. The amorphous carbon tube is produced by exciting, in the presence of a catalyst consisting of metal powder and/or metal salt, thermally decomposing resin having decomposition temperatures of 200 to 900°C, or by heat-treating at temperatures up to 3000°C a carbon material containing reactive -C≡C- and/or =C=.			

各種ガス類の長期的に安定した吸蔵能を備え、直線状で形状の安定したナノスケールオーダーのアモルファスカーボンチューブと、該カーボンチューブを高純度かつ高収率で、更に高い量産性で工業的に製造し得る新しい方法とを提供する。

前記アモルファスカーボンチューブは、金属粉及び／又は金属塩からなる触媒の存在下に、分解温度が200～900℃である熱分解性樹脂を励起処理するか、反応性の $-C \equiv C-$ 及び／又は $=C=$ を含む炭素材料を3000℃以下で熱処理することにより製造される。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AE	アラブ首長国連邦	DM	ドミニカ	KZ	カザフスタン	RU	ロシア
AG	アンティグア・バーブーダ	DZ	アルジェリア	LC	セントルシア	SD	スーダン
AL	アルバニア	EE	エストニア	LI	リヒテンシュタイン	SE	スウェーデン
AM	アルメニア	ES	スペイン	LK	スリ・ランカ	SG	シンガポール
AT	オーストリア	FI	フィンランド	LR	リベリア	SI	スロヴェニア
AU	オーストラリア	FR	フランス	LS	レソト	SK	スロヴァキア
AZ	アゼルバイジャン	GA	ガボン	LT	リトアニア	SL	シエラ・レオネ
BA	ボスニア・ヘルツェゴビナ	GB	英国	LV	ラトヴィア	SN	セネガル
BB	バルバドス	GD	グレナダ	MA	モロッコ	SZ	スワジランド
BE	ベルギー	GE	グルジア	MC	モナコ	TD	チャード
BF	ブルキナ・ファソ	GH	ガーナ	MD	モルドヴァ	TG	トーゴ
BG	ブルガリア	GM	ガンビア	MG	マダガスカル	TJ	タジキスタン
BJ	ベナン	GN	ギニア	MK	マケドニア旧ユーゴスラヴィア	TM	トルクメニスタン
BR	ブラジル	GR	ギリシャ		共和国	TR	トルコ
BY	ベラルーシ	GW	ギニア・ビサオ	ML	マリ	TT	トリニダード・トバゴ
CA	カナダ	HR	クロアチア	MN	モンゴル	TZ	タンザニア
CF	中央アフリカ	HU	ハンガリー	MR	モーリタニア	UA	ウクライナ
CG	コンゴ	ID	インドネシア	MW	マラウイ	UG	ウガンダ
CH	スイス	IE	アイルランド	MX	メキシコ	US	米国
CI	コートジボアール	IL	イスラエル	MZ	モザンビーク	UZ	ウズベキスタン
CM	カメルーン	IN	インド	NE	ニジェール	VN	ヴェトナム
CN	中国	IS	アイスランド	NL	オランダ	YU	ユーゴスラヴィア
CR	コスタ・リカ	IT	イタリア	NO	ノルウェー	ZA	南アフリカ共和国
CU	キューバ	JP	日本	NZ	ニュージーランド	ZW	ジンバブエ
CY	キプロス	KE	ケニア	PL	ポーランド		
CZ	チェコ	KG	キルギスタン	PT	ポルトガル		
DE	ドイツ	KP	北朝鮮	RO	ルーマニア		
DK	デンマーク	KR	韓国				

明 細 書

アモルファスナノスケールカーボンチューブおよびその製造方法

技 術 分 野

5 本発明は、カーボンを主骨格とし、その直径が
0.1～1000nmの中空繊維形状を有するアモルファ
スナノスケールカーボンチューブ、あるいはアモ
ルファスナノスケールカーボンチューブを含む炭
素材料とその製造方法に関する。

10

従 来 の 技 術

従来、炭素繊維は、ピッチあるいはポリアクリ
ロニトリルを原料として、原料の主鎖骨格を保持
しつつ、繊維を形成させることにより、製造され
ている。この様な製造方法では、ナノスケールオ
15 ーダーの分子を制御したものは得られていない。

近年脚光を浴びているカーボンナノチューブ
(以下「CNT」という)は、分子単位での制御が行
われた繊維と一応みなすことができる。CNTは、
金属触媒の存在下にグラファイトなどの炭素材料
20 を原料として、カーボンアーク法、スパッタ法、
レーザー光照射法などの手法により、製造される。
しかし、これらの方法では黒鉛質構造を持ったカ

ーボンナノチューブが主に生成する。その構造の一例は、黒鉛質コアが不規則な熱分解炭素によって包囲された構造を持つ炭素フィラメントである (Oberlin、Endo、Koyama、Carbon 14、
5 133(1976))。

また、外部領域が黒鉛質からなり、内部コアが不規則な炭素原子からなる炭素フィブリルは、特公平3-64606号公報、特公平3-77288公報などに記載されている。しかし、これらの場合には、
10 分子の直線性あるいは直径、長さなどの形状因子を制御することは、實際上困難である。

さらに、鉄などの触媒の存在下にアセチレンなどの気体炭化水素を原料としてCNTを製造することも試みられているが、この場合にも、黒鉛質構造を維持させつつ、分子の直線性あるいは直径、長さなどを制御することは、實際上困難である。
15 すなわち、これらの方法では、いずれの場合においても、原料を気相の活性炭素状態に励起させた後、再結合の過程でCNTを形成させているので、
20 原料供給量などの各種の反応パラメータを制御することが極めて困難であり、結果として、黒鉛質構造で形状にばらつきの多いCNTしか得られてい

ない。このような生成物の黒鉛化度（結晶性）は少なくとも5%以上であり、ほとんどの場合50～100%である。また、CNTの先端はキャップにより閉口し、先端に金属を含んでいる場合が多い。

5 黒鉛質カーボンナノチューブの前駆体としてアモルファス構造を持つカーボンナノチューブの存在を指摘している報告がある。しかしながら、このアモルファス構造を有するカーボンナノチューブは、黒鉛質構造のカーボンナノチューブに混ざ
10 って一部にTEM観察で認められたアモルファス構造を持つカーボンチューブの存在から推測されたものであり、しかも前者は後者の生成過程において一時的に形成される中間的生成物であるとされている。したがって、その選択的な合成法、その
15 用途については、一切明らかにされていない (Wenlow Wang et al:Electrochemical Society Proceedings Volume97-14, 814(1997))。

このように、従来法では、CNTの結晶構造、分子の直線性、直径、長さ、先端構造などを制御する
20 ことは、實際上困難である。特に、構造については、実質的に黒鉛質構造になってしまうため、構造制御の自由度が低い。さらに、これらの従来

法は、黒鉛生成物中に副反応物としての不定形炭素などが混在するので、精製が非常に困難であるという問題点をも有する。

5 CNTの特性に関しては、その毛細管現象により水素ガスを高密度に吸い上げる可能性があることが報告されている（A.C.Dillon et al: Nature, 386、377(1997)）。さらに、米国特許第5,653,951号明細書は、固体層状ナノ構造体（グラファイトナノファイバー）が、黒鉛層間に多量の水素を化学吸着することを示している。

10 しかしながら、これらの既存の材料については、現状では、研究開発レベルでその性能の可能性が報告されているにとどまっている。これは、公知技術が、材料の合成法、および材料としての安定性

15 性を左右する構造および形状制御の難しさ、量産性の欠如など多くの問題を有しているためである。また、グラファイトナノファイバーについては、水素吸着により黒鉛層間が膨張するので、繰り返し使用する場合には、耐久性が十分ではないという問題点も有している。このため、いずれの材料

20 も、実用化されるには未だ多くの問題点の解決が必要な状況にある。

発 明 の 課 題

従って、本発明は、機械的、電子的および化学的特性に優れ、構造および形状がナノスケールレベルで制御された炭素により構成される中空繊維状のアモルファスナノスケールカーボンチューブを提供すること、ならびにこの様なアモルファスナノスケールカーボンチューブを高純度かつ高収率で、さらに高い量産性で工業的に製造しうる新しい方法を提供することを主な目的とする。

10 本発明は、さらに、各種のガス類に対して、安定した高度の吸蔵能力と優れた耐久性を発揮するアモルファスなナノスケールカーボンチューブを用いたガス吸蔵材料とそれを用いたガス吸蔵方法を提供することを目的とする。

15 発 明 の 開 示

本発明者は、上記の如き従来技術の現状に鑑みて鋭意研究を重ねた結果、以下の様な新知見を得た。

20 (1)アモルファスナノスケールカーボンチューブの壁部分は、あらゆる方向に配向した複数の炭素網平面からなる非晶質構造である。これらの炭素網平面の炭素平面間隔により、カーボンチューブ

が伸縮性を有し、拡大することができ、ガス分子を取り込むことができ、かつチューブ内の拡散ができるという性質を有する。これらの炭素網平面の集合体からなるアモルファスナノスケールカーボンチューブは、黒鉛質構造などの非晶質構造ではないCNTよりも、ガス吸蔵性能および耐久性が優れているという特徴を有する。

(2)また、アモルファスナノスケールカーボンチューブの先端が開口していれば、複雑な開口処理が不要であり、先端がフラット状であるならば、先端での構造上のひずみが比較的大きく、ナノチューブ先端を開口する上で有利になる。

(3)さらに、アモルファスナノスケールカーボンチューブが直線状の形態を有していれば、材料の高密度化および材料内のガス拡散に有利である。

(4)さらにまた、外部からの力を吸収できるような伸縮性乃至弾力性のある非晶質構造を持ったアモルファスナノスケールカーボンチューブが、摺動特性、耐摩耗特性などの点でも有用である。

(4)アモルファスナノスケールカーボンチューブの製造法として、金属粉および／または金属塩からなる触媒の存在下に、特定の温度で分解する

熱分解性樹脂を励起状態におく場合には、上記の
ような特異な構造および形状を有する非晶質のア
モルファスナノスケールカーボンチューブが、高
純度かつ高収率で、さらに高い量産性で製造でき
る。

(5)上記の様にして得られた非晶質のアモルファ
スナノスケールカーボンチューブは、ガス吸蔵
材、摺動材、耐摩耗材料などの用途に特に適して
いる。

10 本発明者は、この様な知見を基礎としてさらに
研究を重ねた結果、直線状で安定したナノスケ
ールオーダーのアモルファス構造を有するナノスケ
ールカーボンチューブ、およびその様なナノスケ
ールカーボンチューブを高純度かつ高収率で、さ
15 らに高い量産性で製造し得る製造方法を見出した。

すなわち、本発明は、下記のアモルファスナノ
スケールカーボンチューブあるいはアモルファス
ナノスケールカーボンチューブを含む炭素材料と
その製造方法を提供するものである。

20 1. カーボンからなる主骨格を有し、直径が0.1
～1000nmであり、アモルファス構造を有するこ
とを特徴とするナノスケールカーボンチューブ。

2. 透過型電子顕微鏡による像から、炭素網平面の平面方向の広がり、カーボンナノチューブ直径の1倍より小さい構造を有することを特徴とする1に記載のナノスケールカーボンチューブ。

5 3. X線回折法(入射X線:CuK α)において、ディフラクトメーター法により測定される炭素網平面(002)の平面間隔が3.54 Å以上であり、回折角度(2 θ)が25.1度以下であり、2 θ バンドの半値幅が3.2度以上である上記項1または2に記載
10 のナノスケールカーボンチューブ。

4. 直線状の形態を有する上記項1～3のいずれかに記載のアモルファスナノスケールカーボンチューブ。

5. 円柱あるいは四角柱の中空の形態を有する上記項1～4のいずれかに記載のアモルファスナノ
15 スケールカーボンチューブ。

6. 先端の少なくとも一方が開口しているかあるいはフラット状の形態を有する上記項1～5のいずれかに記載のアモルファスナノスケールカーボン
20 チューブ。

7. 基板、粒子あるいは多孔質体上に形成された上記項1～6のいずれかに記載のアモルファスナ

ノスケールカーボンチューブ。

8. 上記項 1 ～ 7 のいずれかに記載のアモルファスナノスケールカーボンチューブを含む非晶質炭素質材料からなるガス吸蔵材料。

5 9. 金属塩および金属の少なくとも一種を含有する上記項 8 に記載のガス吸蔵材料。

10 10. 金属塩および金属が、鉄、コバルト、ニッケル、銅、白金、パラジウム、ルビジウム、ストロンチウム、セシウム、バナジウム、マンガン、アルミニウム、銀、リチウム、カリウム、ナトリウム、マグネシウム、水素吸蔵合金および金属錯体の少なくとも一種からなる上記項 9 に記載のガス吸蔵材料。

15 11. 上記項 8 ～ 10 のいずれかに記載のガス吸蔵材料を用いて、ガスを吸蔵させることを特徴とするガス貯蔵方法。

12. 吸蔵されるガスが、水素、メタン、ヘリウム、ネオン、キセノン、クリプトン、または二酸化炭素である上記項 11 に記載のガス貯蔵方法。

20 13. 金属粉および／または金属塩からなる触媒の存在下に、分解温度が 200 ～ 900℃である熱分解性樹脂を励起処理することを特徴とする、上記項

1 ～ 7 のいずれかに記載のアモルファスナノスケールカーボンチューブを含む炭素材料の製造方法。

1 4 . 金属粉および／または金属塩からなる触媒が、アルカリ土類金属、鉄、コバルト、ニッケル、クロムおよびその塩の少なくとも1種である上記項 1 3 に記載のアモルファスナノスケールカーボンチューブを含む炭素材料の製造方法。

1 5 . 熱分解性樹脂の励起処理を不活性気体中で300～3000℃の温度域での加熱処理により行う上記項 1 3 ～ 1 4 のいずれかに記載のアモルファスナノスケールカーボンチューブを含む炭素材料の製造方法。

1 6 . 熱分解性樹脂の励起処理を不活性気体中で室温～3000℃の温度域での光照射処理により行う上記項 1 3 ～ 1 4 のいずれかに記載のアモルファスナノスケールカーボンチューブを含む炭素材料の製造方法。

1 7 . 熱分解性樹脂の励起処理を不活性気体中で室温～3000℃の温度域でのプラズマ処理により行う上記項 1 3 ～ 1 4 のいずれかに記載のアモルファスナノスケールカーボンチューブを含む炭素材料の製造方法。

1 8 . 熱分解性樹脂の励起処理を不活性気体中で
室温～3000℃の温度域での電子線照射処理により
行う上記項 1 3 ～ 1 4 のいずれかに記載のアモル
ファスナノスケールカーボンチューブを含む炭素
5 材料の製造方法。

1 9 . 熱分解性樹脂の励起処理を不活性気体中で
室温～3000℃の温度域でのイオンビーム照射処理
により行う上記項 1 3 ～ 1 4 のいずれかに記載の
アモルファスナノスケールカーボンチューブを含
10 む炭素材料の製造方法。

図面の簡単な説明

図 1 は、本発明実施例で使用したプラズマ励起
装置の概要を示す図面である。

図 2 は、本発明実施例 1 で得られたアモルファ
15 スナノスケールカーボンチューブの X 線回折チャ
ートである。

図 3 - A は、本発明実施例 3 で得られたアモル
ファスナノスケールカーボンチューブを示す TEM
写真である。

20 図 3 - B は、図 3 - A に示すアモルファスナノ
スケールカーボンチューブをさらに拡大して示す
TEM 写真である。

図 4 は、本発明実施例 3 で得られたアモルファスナノスケールカーボンチューブの X 線回折チャートである。

5 図 5 は、本発明実施例 9 で得られたアモルファスナノスケールカーボンチューブの X 線回折チャートである。

図 6 - A は、本発明実施例 18 で得られたアモルファスナノスケールカーボンチューブを示す TEM 写真である。

10 図 6 - B は、図 6 - A に示すアモルファスナノスケールカーボンチューブをさらに拡大して示す TEM 写真である。

発明の具体的な説明

本発明においては、出発原料として使用する熱
15 分解性樹脂としては、その分解温度が 200～900℃
程度(より好ましくは、400～900℃程度)である限り、特に限定されない。より具体的には、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)、ポリ塩化ビニリデン、ポリフッ化ビニリデン、ポリエチレン(PE)、
20 ポリビニルアルコール(PVA)、ポリイミド、ポリ
アクリロニトリルなどが例示される。これらの熱
分解性樹脂の中では、PTFE、PE、PVA、ポリア

クリロニトリルなどがより好ましい。

出発原料としての熱分解性樹脂の形状は、フィルム状乃至シート状、粉末状、塊状などの任意の形状であって良い。例えば、基板上に薄膜化アモ
5 ルファスナノスケールカーボンチューブを形成させた炭素材料を得る場合には、基板上に熱分解性樹脂を塗布あるいは載置した状態で、適切な条件下に励起処理すれば良い。

熱分解性樹脂の励起処理時に使用する触媒としては、鉄、コバルト、ニッケル、クロム、マグネ
10 シウムなどの金属；これら金属のハロゲン化物、錯体などの金属塩が例示される。これらの中では、鉄の塩化物がより好ましい。触媒の粒径は、特に限定されないが、通常5mm以下であり、より好ま
15 しくは100 μ m以下である。

原料熱分解性樹脂の励起は、不活性雰囲気下(Ar、He、N₂などの不活性ガス雰囲気中；加圧下から減圧下、好ましくは2atm以下、より好ましくは
400torr以下程度の減圧下；不活性ガスを存在させた減圧状態など)に、触媒を原料に接触させた
20 状態(例えば、原料フィルム乃至シート表面に触媒粒子を付与した状態、原料粉末と触媒粒子とを

混合した状態など)で、行う。原料熱分解性樹脂に対する触媒の使用量は、原料の形状および種類、触媒の種類および粒径などにより、大幅に変わらうが、通常原料重量を基準として、10～1/1000倍量程度、より好ましくは1/10～1/50倍量程度である。

原料熱分解樹脂の励起は、加熱処理、光照射処理、プラズマ処理などの種々の手段で行うことができる。

10 加熱処理による励起は、原料を3000℃以下、好ましくは300～2000℃程度、より好ましくは450～1800℃程度の温度域でかつ原料の熱分解温度以上で行う。

15 光照射処理による励起は、原料を室温～3000℃程度の温度域でかつ原料の熱分解温度以上で行う。光照射に際しては、通常波長1200nm以下程度、より好ましくは150～1200nm程度のレーザー光を使用する。レーザー光の種類は、通常使用されているものが使用でき、特に制限されるものではないが、例えば、Nd:YAGレーザー、Ti:Saレーザー、Dyeレーザー、Dye+SHGレーザー、Ar⁺レーザー、Kr⁺レーザーなどが挙げられる。

20

プラズマ処理による励起は、原料を室温～3000℃程度の温度域でかつ原料の熱分解温度以上で行う。プラズマ照射に際しては、特に制限されるものではないが、例えば、原材料を不活性ガス
5 雰囲気下あるいは還元性ガス雰囲気下におき、これを高エネルギー状態のプラズマ流体に接触させることにより、目的とする生成物を得ることができる。プラズマ流体を得るためには、電磁気的な励起源を使用する。プラズマ発生 の 条件は、気体
10 の種類、気体圧力、励起電圧、励起電流、励起電源周波数、電極形状などに応じて、適宜選択することができる。

プラズマ法において使用する気体に関しては、その特性によりプラズマ状態を形成し難いものもあるが、この様な場合にも、励起電磁気の投入量
15 を増加させることにより、プラズマ状態を形成することは可能である。本発明のプラズマ法において使用する気体としては、Ar、He、Kr、N₂などの不活性ガス、水素などの還元性ガス、あるいはこれらの混合ガスなどが例示される。これらの気
20 体中では、Ar、Heなどがより好ましい。

プラズマ法における気体圧力は、投入する励起

電磁気量との関連で選択する必要がある。すなわち、気体圧力が高い程、気体分子数が多くなり、個々の気体分子を励起するための必要エネルギーも大きくなるので、大きな励起電磁気量が必要となる。例えば、気体圧力が10気圧以上の条件下においても、プラズマを発生させることは可能であるが、大電力電源が必要となり、設備コストが著しく高くなる。また、励起電圧および励起電流が高い程、多くのプラズマ粒子を発生させることができるが、投入する電気エネルギーが高すぎる場合あるいは圧力が低すぎる場合には、気体への電磁エネルギーの伝達が円滑に行われ難くなって、電極間での放電が起こり、十分なプラズマ粒子が発生しなくなる。一方、気体圧力が低い場合には、比較的小さな投入電磁気量でプラズマが発生するが、圧力が低すぎる場合には、十分な量のプラズマが得られなくなる。これらの諸要因を考慮して、本発明においては、プラズマ発生時の気体圧力は、 10^{-2} torr～大気圧以下の範囲とすることが好ましい。

プラズマを発生させるための電磁気は、直流および交流のどちらであっても良く、電極の材質、

形状などは、投入される電磁気の形態に応じて選択される。交流としては、50～60Hz程度、1～10KHz程度の低周波および10～数GHz程度の高周波などが通常使用される。工業的な高周波としては、13.56MHz、40MHz、915MHz、2.45GHzなどが一般的に使用される。電極材料としては、ステンレス鋼、アルミニウムおよびその合金、普通鋼などが通常使用され、その形状は、容量結合型、平行平板型、ホローカソードタイプ、コイル状などから選択される。

低コストで簡便にプラズマを発生させる方法の一例として、Ar、He、Kr、N₂などの不活性ガス、水素などの還元性ガス、あるいはこれらの混合ガスを 1×10^{-3} ～数百torrの減圧状態とし、13.56MHzの高周波電源を使用して数百Wの電力をコイル状電極に投入することにより、所望のプラズマを形成させることができる。

原料に対し電子線照射処理を行う場合には、原料を室温～3000℃程度の温度域に維持しつつ、通常 10^{-2} ～ 10^{-7} torr程度(より好ましくは 10^{-3} ～ 10^{-5} torr程度)の減圧下に、加速電圧1～2000kV程度(より好ましくは50～1000kV程度)で行う。

イオンビーム照射を行う場合には、原料を減圧
チェンバー(通常 $100 \sim 10^{-7}$ torr 程度、より好まし
くは $10^{-1} \sim 10^{-5}$ torr 程度に減圧)内に配置し、電離
させた He イオンあるいは Ar イオンを用いて、加
5 速電圧 $100 \text{ V} \sim 10 \text{ kV}$ 程度(より好ましくは $200 \text{ V} \sim$
 1 kV 程度)およびイオン電流 $0.01 \sim 100 \text{ mA/cm}^2$ 程度
(より好ましくは $0.1 \sim 10 \text{ mA/cm}^2$ 程度)の条件下に
行う。

また、反応性の $-C \equiv C-$ および / または $=C=$
10 を含む炭素材料を熱処理することにより、アモル
ファスナノスケールカーボンチューブあるいはア
モルファスナノスケールカーボンチューブを含む
炭素材料を合成することができる。原料の加熱処
理は、不活性雰囲気下(Ar、He、 N_2 などの不活性
15 ガス雰囲気中；大気圧以下の減圧下、より好まし
くは 400 torr 以下程度の減圧下：不活性ガスを存
在させた減圧状態など)、 3000°C 以下、好ましく
は $300 \sim 2000^\circ\text{C}$ 程度、より好ましくは $450 \sim 1800^\circ\text{C}$
程度の温度域で行う。反応性の $-C \equiv C-$ および /
20 または $=C=$ を含む炭素材料は、分子内に三重結
合を有するため反応性が非常に高く、熱処理によ
り容易にアモルファスナノスケールカーボンチュ

ープにあるいはアモルファスナノスケールカーボンチューブを含む炭素材料に変換できる。

本発明における、「 $-C\equiv C-$ および/または $=C=$ を含む炭素材料」とは、ポリインおよびキュムレンの少なくとも一方からなる材料、 $-C\equiv C-$ および $=C=$ の少なくとも一方からなる材料、ポリインおよびキュムレンの少なくとも一方を一部に含有する材料、 $-C\equiv C-$ あるいは $=C=$ 結合の少なくとも一方を一部に含む材料などを包含する。

また、上記材料に金属粉および/または金属塩を分散含有する材料も包含する。

本発明で使用する原料である「 $-C\equiv C-$ および/または $=C=$ を含む炭素材料」とその合成方法は、いずれも公知である。例えば、反応性の三重結合を持つポリインについては、特開平3-44582号公報、特開平63-199726号公報、M. Kijima et al, Synthetic Metals, 86(1997), 2279などに開示されている。

また、ポリインを含有する炭素材料については、J. Kansther et al, Macromolecules, 28(1975); L. Kavan et al, Carbon, 32(1994), 1533などに開示されている。

さらに、 $-C \equiv C-$ および $/$ または $=C=$ を含む炭素材料についても、同様に上記の文献類に記載されている。

本発明によるアモルファスナノスケールカーボンチューブは、非晶質構造を有するナノスケールのカーボンナノチューブで、中空直線状であり、細孔が高度に制御されている。その形状は、主に円柱、四角柱などであり、先端の少なくとも一方が、キャップを有していない（開口している）場合が多い。先端が閉口している場合には、形状がフラット状である場合が多い。

本発明によるアモルファスナノスケールカーボンチューブの直径は、通常 $0.1 \sim 1000 \text{ nm}$ 程度の範囲にあり、好ましくは $1 \sim 200 \text{ nm}$ 程度の範囲にあり、より好ましくは、 $1 \sim 100 \text{ nm}$ 程度の範囲にある。チューブの長さ／直径は2倍以上であり、好ましくは5倍以上である。

「非晶質構造（アモルファス構造）」とは、規則的に配列した炭素原子の連続的な炭素層からなる黒鉛質構造ではなく、不規則な炭素網平面からなる炭素質構造を意味する。代表的な分析手法である透過型電子顕微鏡による像からは、本発明によ

る非晶質構造のナノスケールカーボンチューブは、炭素網平面の平面方向の広がりがあるカーボンナノチューブ直径の1倍より小さいものと規定できる。

5 非晶質炭素は一般的にはX線回折を示さないが、ブロードな反射を示す。

黒鉛質構造では、炭素網平面が規則的に積み重なっているので、炭素網平面間隔(d_{002})が狭くなり、ブロードな反射は高角側(2θ)に移行して、次第に鋭くなり(2θ バンドの半値幅が狭くなり)、
10 d_{002} 回折線として観測できるようになる(黒鉛的位置関係で規則正しく積み重なっている場合は $d_{002}=3.354\text{ \AA}$ である)。

これに対し、非晶質構造は、上記のように一般的にはX線による回折を示さないが、部分的に非常に弱い干渉性散乱を示す。X線回折法(入射X線が $\text{CuK}\alpha$)において、ディフラクトメーター法により測定される本発明によるアモルファスナノスケールカーボンチューブの理論的な結晶学的特性は、
15 以下の様に規定される：炭素網平面間隔(d_{002})は、
20 3.54 \AA 以上であり、より好ましくは 3.7 \AA 以上である；回折角度(2θ)は、 25.1 度以下であり、より好ましくは 24.1 度以下である；前記 2θ バンド

の半値幅は、3.2度以上であり、より好ましくは7.0度以上である。

本発明によるアモルファスナノスケールカーボンチューブにおいては、この様な非晶質構造（アモルファス状炭素）部分が全体の95%を超えることが好ましく、全体の99%以上であることが好ましい。

本発明のアモルファスナノスケールカーボンチューブの形状を表す一つの用語である「直線状」なる語句は、次のように定義される。すなわち、透過型電子顕微鏡によるアモルファスナノスケールカーボンチューブ像の長さを L とし、そのアモルファスナノスケールカーボンチューブを伸ばした時の長さを L_0 とした場合に、 L/L_0 が0.9以上となる形状特性を意味するものとする。

本発明においては、この様な直線状のアモルファスナノスケールカーボンチューブが、アモルファスナノスケールカーボンチューブ全体の90%以上を占めることが好ましく、95%以上含むことがより好ましい。

従来のCNTについては、初期的には水素などのガス吸蔵特性を示す可能性が報告されているが、

ガス吸蔵能の直接的な確認は行われていない。したがって、従来のCNTは、ガス吸蔵材料としては、実用に供し得ない。

これに対し、本発明によるアモルファスナノスケールカーボンチューブは、直線状で、細孔が高度に制御されているとともに、炭素網平面間にもガスの拡散が可能であり、中空部内へのガスの物理吸着による材料の伸縮を吸収するので、高度の耐久性を発揮するという特異な性質を発揮する。

したがって、本発明によるアモルファスナノスケールカーボンチューブは、ガス吸蔵材料として極めて有用である。また、本発明材料は、分子単位で細孔制御を行うことができるので、特定化合物の選択的な吸着/吸蔵を行うための材料として、あるいは分子篩として使用することもできる。

また、本発明によるアモルファスナノスケールカーボンチューブは、その先端が開口しているものが多いので、複雑な開口処理が不要であるという利点を有している。また、先端が閉口しているものは、フラット状のものが多く、先端での構造上のひずみが比較的大きいので、この場合にも、チューブ先端を容易に開口出来るという利点を有

している。

さらに、本発明によるアモルファスナノスケールカーボンチューブが直線状の形態を有しているため、ガス吸蔵材料の高密度化が可能であり、材料内のガス拡散に更に有利である。

さらに、本発明によるアモルファスナノスケールカーボンチューブあるいはこれを含む炭素材料は、外部からの力を吸収できる伸縮性を有しているので、摺動材料、摩擦材料などとしても、有用である。

また、本発明によるアモルファスナノスケールカーボンチューブあるいはこれを含む炭素材料をリチウム二次電池の負極材料として使用する場合には、その特性に基づいて、大きな容量を発揮するものと予測される。

本発明によるアモルファスナノスケールカーボンチューブあるいはこれを含む炭素材料は、半導体材料、半導体フィブリル、電子放出材料などとしても、有用である。

20

発 明 の 効 果

本発明によれば、下記のような顕著な効果が達成される。

(a)各種ガス類の安定した吸蔵能力に優れ、また
耐久性に優れた新規な吸蔵材料となり得る直線状
で安定したナノスケールオーダーのアモルファス
構造を有するナノスケールカーボンチューブが得
5 られる。

(b)熱分解性樹脂または反応性の $-C\equiv C-$ および
／または $=C=$ を含む炭素材料を原料として使用
することにより、従来技術とは異なる合成機構で
従来知られていなかったアモルファス状のナノス
10 ケールカーボンチューブが得られる。

(c)不純物の生成量が少ないアモルファス状のナ
ノスケールカーボンチューブあるいはこれを含む
炭素材料が高収率で製造できるので、所望のナノ
スケールカーボンチューブの精製・収得が容易で
15 あり、高い量産性で工業的に製造可能である。

(d)このようなアモルファスナノスケールカーボン
チューブは、中空直線状であり、基板上にも薄膜
化することができるので、電子デバイス用材料と
して極めて有用である。

20 (e)このようなアモルファス状のナノスケールカ
ーボンチューブあるいはこれを含む炭素材料は、
ガス吸蔵材料、高弾性材料、高強度材料、耐摩耗

性材料、電子線放出用エミッター、高指向性X線源、軟X線源、一次元伝導材、高熱伝導材、その他の電子素子用材料などとして有用である。

好ましい実施の態様

- 5 以下に実施例および参考例を示し、本発明の特徴とするところをより一層明確にするが、本発明は、これら実施例に限定されるものではない。

実施例 1

- 10 $60\mu\text{m} \times 10\text{mm} \times 10\text{mm}$ のPTFEフィルムに無水塩化鉄粉末(粒径 $500\mu\text{m}$ 以下)10mgを均一に振りかけた後、プラズマ励起した。使用した薄膜形成装置1の概要を図1に示す。本発明においては、図1に示す以外の構造を有する装置を使用し得ることはいうまでもない。

- 15 図1に示す薄膜形成装置1においては、原料ガス導入部2およびガス排出部3を備えた反応容器4内に、螺旋形状の線材からなる第1電極5を前記反応容器4と絶縁して設け、更に、被処理物6を前記第1電極5で囲まれたプラズマ発生領域7
20 内に收容した状態で電氣的に接触して支持する支持部材8を前記反応容器4の内壁面4aと共通に第2電極9として電氣的に接地した状態にして設

けてある。その結果、第1電極5に高周波電流を流すことにより、前記プラズマ発生領域7内に高周波電界を誘導し、所謂誘導結合型のプラズマを発生可能な構成となっている。

- 5 前記第1電極5の螺旋形状の大きさは、その内側に収容する前記被処理物6の大きさに応じて相対的に適宜変更することが出来る。その直径が、前記被処理物6の径方向外形の1.5～10倍程度であり、螺旋形状の径方向に対して直交する軸芯方向
- 10 向に沿った高さが、前記被処理物6の前記軸芯方向外形の1.5～3倍程度であり、また前記第1電極5の線材は、前記軸芯方向に隣り合うもの同士が互いに接触せず、その間隔が1～10mmであることが好ましい。
- 15 装置の作動に際しては、前記原料ガス導入部2から前記反応容器4内に供給された原料ガスは前記第1電極5の線材の隙間から前記プラズマ発生領域7内に導入される。前記第1電極5に所定の高周波電流を流すべく、前記第1電極5の一端側
- 20 を解放した状態で、その他端側には、前記反応容器4外に設けられた整合回路10を介して、最大定格出力10kWの高周波電源11が接続されてお

り、13.56MHzの高周波電圧が印加される。また、前記ガス排出部3には真空ポンプ12が接続されており、前記反応容器4内を所定の反応圧力まで低下させる。

- 5 従って、上記要領で高周波電圧が前記第1電極5に印加された場合には、前記第1電極5がカソード電極として作用して、前記両電極5、9間に、前記誘導高周波電界とともに、別の高周波電界(容量結合型の高周波電界という)が発生する。前記
- 10 誘導結合型のプラズマによって、前記プラズマ発生領域7内に導入された原料ガスが高エネルギーで活性化化学種に変換され、更に、その活性化化学種が、荷電粒子として前記二種類の高周波電界と前記高周波電流によって誘導される高周波磁界と
- 15 から電磁力を受けて、前記被処理物6がプラズマ励起される。

プラズマ励起の条件は、以下の通りであった。

雰囲気 : Ar

内圧 : 0.01torr

20 投入電力 : 300W

RF周波数 : 13.56MHz

反応終了後には、アモルファスナノスケールカ

ーボンチューブ(直径=10~60nm、長さ=5~6 μ m)が形成されたことがSEMおよびX線回折により確認された。

- また、得られたアモルファスナノスケールカーボンチューブのX線回折チャートを図2に示す。図2から明らかな様に、回折角度(2θ)は19.1度であり、それから計算される炭素網平面間隔(d_{002})は4.6Å、 2θ のバンドの半値幅は8.1度であった。

実施例2

- 10 60 μ m \times 10mm \times 10mmのPTFEフィルムに無水塩化鉄粉末(粒径500 μ m以下)10mgを均一に振りかけた後、真空炉内に配置し、0.1Paに減圧して、レーザー照射した。

レーザー照射条件は、以下の通りであった。

- | | | |
|----|-------------|------------------------------|
| 15 | 雰囲気 | : He |
| | 内圧 | : 500torr |
| | 温度 | : 800℃ |
| | 投入レーザー波長 | : 248nm |
| | 投入レーザーパワー密度 | : 17mJ/pulse/cm ² |
| 20 | 投入レーザー繰り返し数 | : 1Hz |
| | 投入レーザー照射時間 | : 30分 |

反応終了後には、アモルファスナノスケールカ

ーボンチューブが形成されたことがSEMおよびX線回折により確認された。本実施例による生成物は、実施例1の生成物とほぼ同様の直径および長さを有していた。

5 実施例 3

60 μm \times 10 mm \times 10 mmのPTFEフィルムに無水塩化鉄粉末(500 μm 以下)10mgを均一に振りかけた後、真空炉内に配置し、炉内を3回窒素置換し、次いで3Paに減圧して、900℃で10分間真空焼成した。

その結果、アモルファスナノスケールカーボンチューブが形成されたことがSEMおよびX線回折により観察された。本実施例による生成物は、実施例1の生成物とほぼ同様の直径および長さを有していた。

得られたアモルファスナノスケールカーボンチューブのTEM観察写真を図3-Aおよび図3-Bに示し、X線回折チャートを図4に示す。

TEMによる観察から、得られたアモルファスナノスケールカーボンチューブは、炭素網平面の平面方向の広がりカーボンチューブ直径の1倍よりも、小さいことを確認した。また、X線回折に

よる回折角度 (2θ) は 18.9 度、それから計算される炭素網平面間隔 (d_{002}) は 4.7 Å、 2θ のバンドの半値幅は 8.2 度であった。

実施例 4 ~ 10

5 表 1 に示す様に、真空条件と温度と触媒の種類 (実施例 6 のみ) を変える以外は実施例 3 と同様にして、アモルファスナノスケールカーボンチューブを形成させた。本実施例による生成物は、実施例 1 の生成物とほぼ同様の直径および長さを有していた。

表 1

実施例	触媒		雰囲気		
	種類	量 (mg)	種類	圧力 (pa)	温度 (°C)
4	FeCl ₂	10	真空	3	650
5	FeCl ₂	10	He	65800	800
6	MgCl ₂	10	真空	3	800
7	FeCl ₂	10	Ar	750	700
8	FeCl ₂	10	窒素	750	700
9	FeCl ₂	10	真空	3	1500
10	FeCl ₂	10	窒素	2×10^5	900

15 実施例 9 の X 線回折チャートを図 5 に示す。実施例 9 において 1500°C という比較的高温処理で得られた生成物において、X 線回折による回折角度 (2θ)

θ)は19.1度、それから計算される炭素網平面間隔(d_{002})は4.6Å、 2θ のバンドの半値幅は8.1度であった。

実施例 1 1

5 厚さ60 μm のPTFEフィルム1gに対し、無水塩化マグネシウム6水和物粉末(粒径500 μm 以下)0.6gと無水塩化リチウム粉末0.3gとを均一に振りかけた後、真空炉内に配置し、炉内を3回窒素置換し、次いで0.1Paに減圧して、900℃で30分
10 間真空加熱した。

その結果、直径10～60nm、長さ5～6 μm のアモルファスナノスケールカーボンチューブが形成されたことが、SEMおよびX線回折により確認された。

15 実施例 1 2

ポリビニルアルコール粉末10gと FeCl_2 10mgとを混合し、真空炉内に配置し、炉内を3回窒素置換し、次いで0.1Paに減圧して、900℃で30分間真空加熱した。

20 その結果、直径10～60nm、長さ5～10 μm のアモルファスナノスケールカーボンチューブが形成されたことが、SEMおよびX線回折により確認さ

れた。

実施例 1 3

ポリエチレン粉末 10g と FeCl_2 10mg とを混合し、
真空炉内に配置し、炉内を 3 回窒素置換し、次いで
5 0.1Pa に減圧して、900℃ で 30 分間真空加熱した。

その結果、直径 10～60nm、長さ 5～10 μm のア
モルファスナノスケールカーボンチューブが形成
されたことが、SEM および X 線回折により確認さ
れた。

10 実施例 1 4

ポリイミド粉末 10g と FeCl_2 10mg とを混合し、
真空炉内に配置し、炉内を 3 回窒素置換し、次いで
0.1Pa に減圧して、900℃ で 30 分間真空加熱した。

その結果、直径 10～60nm、長さ 5～10 μm のア
15 モルファスナノスケールカーボンチューブが形成
されたことが、SEM および X 線回折により確認さ
れた。

実施例 1 5

ポリアクリロニトリル粉末 10g と FeCl_2 10mg と
20 を混合し、真空炉内に配置し、炉内を 3 回窒素置
換し、次いで 0.1Pa に減圧して、900℃ で 30 分間真
空加熱した。

その結果、直径10～60nm、長さ5～10 μ mのアモルファスナノスケールカーボンチューブが形成されたことが、SEMおよびX線回折により確認された。

5 参考例 1

PTFEフィルムを電解還元および化学還元することにより、その表面層に $-C\equiv C-$ および/または $=C=$ を含む炭素材料を合成した。

(1)電解還元は、2電極法（陽極：マグネシウム、
10 陰極：ステンレス鋼）により、溶媒として指示塩を溶解したテトラヒドロフラン溶液（LiCl: 0.8g、FeCl₂: 0.48g、THF: 30ml）を用いた。陽極および陰極を設置したフラスコ内にPTFEフィルム（10mm×10mm×0.03mm）10枚を溶媒とともに
15 仕込み、攪拌しながら、アルゴン雰囲気下、0℃で15時間電解還元した。反応中は、陽極-陰極間に25Vの電位を印加した。反応終了後、THFを用いてPTFEフィルムを洗浄し、次いで真空乾燥した後、アルゴン雰囲気下で保存した。

20 フィルム横断面をTEM観察したところ、フィルム表面から10 μ mまでの層が還元されて炭素材料化されており、ラマンスペクトルには、 $C\equiv C$ に帰

属される 2100cm^{-1} ならびに $\text{C}=\text{C}$ に帰属される 1500cm^{-1} のバンドが観測された。この観測結果から、得られた材料は、PTFE表面が炭素材料化され、 $-\text{C}\equiv\text{C}-$ および / または $=\text{C}=\text{C}=$ を含む材料となっていることが明らかである。

(2) 化学還元は、三方コックを装着した内容積 100ml のナスフラスコ（以下反応器という）に粒状の $\text{Mg} 10.0\text{g}$ 、無水塩化リチウム (LiCl) 2.66g 、無水塩化第一鉄 (FeCl_2) 1.60g および PTFE フィルム（ $8\text{mm}\times 8\text{mm}\times 50\mu\text{m}$ ）20枚（合計重量約 0.2g ）ならびにスターラーチップを収容し、 50°C で 1mmHg に加熱減圧して、原料を乾燥した後、乾燥アルゴンガスを反応器内に導入し、さらに予めナトリウム-ベンゾフェノンケチンで乾燥した THF 44ml を加えて、室温でマグネチックスターラーにより約 3 時間攪拌した。

攪拌終了後、反応物中から黒色に変色し、カーボン状となった PTFE フィルムを回収し、乾燥 THF 20ml で 2 回洗浄し、真空乾燥した。フィルム横断面を TEM 観察した結果、フィルム表面から $10\mu\text{m}$ までの層が還元されて炭素材料化されており、ラマン分光測定装置を用いて分析すると、PTFE

フィルムには見られなかった $C=C$ 由来のピーク (1500cm^{-1}) と $C\equiv C$ 由来のピーク (2100cm^{-1}) が、明瞭に観測された。

以下の実施例は、特に明記しない限り、両方の製造方法により合成したサンプルについて実施した。

実施例 16 ~ 20

参考例 1 と同様にして PTFE フィルム上に厚さ $10\mu\text{m}$ の $-C\equiv C-$ および $/$ または $=C=$ 構造を有する炭素材料を調製した後、これを表 2 に示す条件下に熱処理した。

表 2

実施例	雰囲気		
	種類	圧力 (Pa)	温度 ($^{\circ}\text{C}$)
16	真空	3 . 5	6 0 0
17	真空	3 . 5	8 0 0
18	真空	3 . 5	9 0 0
19	真空	3 . 5	1 1 0 0
20	真空	3 . 5	1 5 0 0

SEM および X 線回折観察の結果、いずれの熱処

理条件下においても、多量のアモルファスナノスケールカーボンチューブ(直径10～60nm、長さ5～6 μ m)が、形成されていることが確認された。

5 実施例18により得られた生成物のTEM写真を図6-Aおよび図6-B(図6-Aに示す生成物の部分的拡大写真)に示す。

各実施例のカーボンナノチューブにおいても、実施例3および実施例18の生成物と同様に、炭素網平面の平面方向の広がりがカーボンナノチューブ直径の1倍よりも小さいことをTEM観察により確認した。

10 代表的なサンプルのX線回折データを表3にまとめて示す。X線回折による回折角度(2θ)は18.9～22.6度の範囲内にあり、炭素網平面間隔(d_{002})は3.9～4.7Åの範囲内にあり、 2θ バンドの半値幅は7.6～8.2度の範囲内にあり、本発明による炭素材料が非晶質構造を持つことが確認された。

表 3

実施例	回折角度 (2θ ; 度)	d_{002} 回折線 (Å)	2θ のバンド の半値幅 (度)
1	19.1	4.6	8.1
3	18.9	4.7	8.2
5	18.9	4.7	8.2
6	18.9	4.7	8.2
9	19.1	4.6	8.1
18	20.0	4.4	8.0
20	22.6	3.9	7.6

また、各実施例により得られたアモルファスナノスケールカーボンチューブは、SEM観察および
5 TEM観察の結果から、直線状を呈しており、チューブ相互の絡まり合いはないことが確認された。

比較例 1

一般的なアーク放電法によりカーボンナノチューブを合成し、精製した後、SEM観察、TEM観察
10 およびX線回折を行った。

比較例 1 により得られたカーボンナノチューブは、SEM観察およびTEM観察の結果から、黒鉛質
構造物であり、曲線状の形状を有しており、チューブ相互が絡まり合っていることが確認された。
15 また、X線回折による回折角度(2θ)は26.2度、炭素網平面間隔(d_{002})は3.40Å、 2θ バンドの半値幅は0.9度であり、黒鉛質構造を持つことがやは

り確認された。

各実施例で得られたアモルファスナノスケール
カーボンチューブと比較例1で得られたカーボン
ナノチューブについて、2成分吸着量測定装置（日
5 本ベル株式会社製、「FMS-BI-H」）を使用して、
重量法により（浮力補正有）、100atmでの繰り返し
水素吸蔵特性を調べた。

代表的なサンプルの水素吸蔵評価結果を表4に
示す。なお、各放出段階後には、ガス吸蔵材料中
10 の水素吸着量は、ほぼゼロとなった。表4に示す
結果から、本発明のアモルファスナノスケールカ
ーボンチューブが高い水素吸蔵能と耐久性を持つ
ことが確認された。

表 4

15

	水素吸蔵量（重量％）					
	1回	3回	5回	10回	20回	30回
実施例 3	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6
実施例 9	2.3	2.3	2.3	2.3	2.3	2.3
比較例 1	0.2	0.2	0.2	0.1	0.0	0.0

また、各実施例で得られた炭素材料は、水素以

外のガス（メタン、ヘリウム、ネオン、キセノン、クリプトン、二酸化炭素など）に対しても、水素に対すると同様の優れたガス吸蔵効果を発揮することが確認された。

請求の範囲

1. カーボンからなる主骨格を有し、直径が0.1～1000nmであり、アモルファス構造を有することを特徴とするナノスケールカーボンチューブ。
- 5 2. 透過型電子顕微鏡による像から、炭素網平面の平面方向の広がり、カーボンナノチューブ直径の1倍より小さい構造を有することを特徴とする請求項1に記載のナノスケールカーボンチューブ。
- 10 3. X線回折法(入射X線:CuK α)において、ディフラクトメーター法により測定される炭素網平面(002)の平面間隔が3.54Å以上であり、回折角度(2 θ)が25.1度以下であり、2 θ バンドの半値幅が3.2度以上である請求項1または2に記載
- 15 のナノスケールカーボンチューブ。
4. 直線状の形態を有する請求項1～3のいずれかに記載のアモルファスナノスケールカーボンチューブ。
5. 円柱あるいは四角柱の中空の形態を有する請求項1～4のいずれかに記載のアモルファスナノスケールカーボンチューブ。
- 20 6. 先端の少なくとも一方が開口しているかある

いはフラット状の形態を有する請求項 1 ～ 5 のいずれかに記載のアモルファスナノスケールカーボンチューブ。

5 7. 基板、粒子あるいは多孔質体上に形成された請求項 1 ～ 6 のいずれかに記載のアモルファスナノスケールカーボンチューブ。

8. 請求項 1 ～ 7 のいずれかに記載のアモルファスナノスケールカーボンチューブを含む非晶質炭素質材料からなるガス吸蔵材料。

10 9. 金属塩および金属の少なくとも一種を含有する請求項 8 に記載のガス吸蔵材料。

10. 金属塩および金属が、鉄、コバルト、ニッケル、銅、白金、パラジウム、ルビジウム、ストロンチウム、セシウム、バナジウム、マンガン、
15 アルミニウム、銀、リチウム、カリウム、ナトリウム、マグネシウム、水素吸蔵合金および金属錯体の少なくとも一種からなる請求項 9 に記載のガス吸蔵材料。

20 11. 請求項 8 ～ 10 のいずれかに記載のガス吸蔵材料を用いて、ガスを吸蔵させることを特徴とするガス貯蔵方法。

12. 吸蔵されるガスが、水素、メタン、ヘリウ

ム、ネオン、キセノン、クリプトン、または二酸化炭素である請求項 1 1 に記載のガス貯蔵方法。

1 3 . 金属粉および／または金属塩からなる触媒の存在下に、分解温度が 200～900℃である熱分解性樹脂を励起処理することを特徴とする、請求項 1 ～ 7 のいずれかに記載のアモルファスナノスケールカーボンチューブを含む炭素材料の製造方法。

1 4 . 金属粉および／または金属塩からなる触媒が、アルカリ土類金属、鉄、コバルト、ニッケル、クロムおよびその塩の少なくとも 1 種である請求項 1 3 に記載のアモルファスナノスケールカーボンチューブを含む炭素材料の製造方法。

1 5 . 熱分解性樹脂の励起処理を不活性気体中で 300～3000℃の温度域での加熱処理により行う請求項 1 3 ～ 1 4 のいずれかに記載のアモルファスナノスケールカーボンチューブを含む炭素材料の製造方法。

1 6 . 熱分解性樹脂の励起処理を不活性気体中で室温～3000℃の温度域での光照射処理により行う請求項 1 3 ～ 1 4 のいずれかに記載のアモルファスナノスケールカーボンチューブを含む炭素材料の製造方法。

1 7 . 熱分解性樹脂の励起処理を不活性気体中で
室温～3000℃の温度域でのプラズマ処理により行
う請求項13～14のいずれかに記載のアモルフ
ァスナノスケールカーボンチューブを含む炭素材
5 料の製造方法。

1 8 . 熱分解性樹脂の励起処理を不活性気体中で
室温～3000℃の温度域での電子線照射処理により
行う請求項13～14のいずれかに記載のアモルフ
ァスナノスケールカーボンチューブを含む炭素
10 材料の製造方法。

1 9 . 熱分解性樹脂の励起処理を不活性気体中で
室温～3000℃の温度域でのイオンビーム照射処理
により行う請求項13～14のいずれかに記載の
アモルファスナノスケールカーボンチューブを含
15 む炭素材料の製造方法。

7 T ne

特 許 協 力 条 約

REC'D 10 NOV 2000

WIPO

PCT

PCT

国際予備審査報告

(法第12条、法施行規則第56条)
[PCT36条及びPCT規則70]

出願人又は代理人 の書類記号 P 99-58	今後の手続きについては、国際予備審査報告の送付通知（様式PCT/ IPEA/416）を参照すること。	
国際出願番号 PCT/J P 99/06061	国際出願日 (日.月.年) 29.10.99	優先日 (日.月.年) 28.12.98
国際特許分類 (IPC) Int.Cl ⁷ C 01 B 31/02, B 01 J 20/20, F 17 C 11/00		
出願人 (氏名又は名称) 大阪瓦斯株式会社		

1. 国際予備審査機関が作成したこの国際予備審査報告を法施行規則第57条（PCT36条）の規定に従い送付する。

2. この国際予備審査報告は、この表紙を含めて全部で 6 ページからなる。

☒ この国際予備審査報告には、附属書類、つまり補正されて、この報告の基礎とされた及び/又はこの国際予備審査機関に対してした訂正を含む明細書、請求の範囲及び/又は図面も添付されている。

(PCT規則70.16及びPCT実施細則第607号参照)

この附属書類は、全部で 5 ページである。

3. この国際予備審査報告は、次の内容を含む。

I ☒ 国際予備審査報告の基礎

II ☐ 優先権

III ☐ 新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての国際予備審査報告の不作成


IV ☐ 発明の単一性の欠如

V ☒ PCT35条(2)に規定する新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての見解、それを裏付けるための文献及び説明

VI ☒ ある種の引用文献

VII ☐ 国際出願の不備

VIII ☒ 国際出願に対する意見

国際予備審査の請求書を受理した日 24.05.00	国際予備審査報告を作成した日 27.10.00		
名称及びあて先 日本国特許庁 (IPEA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員)	4 G	9439
	安齋 美佐子 	電話番号 03-3581-1101 内線 3416	

様式PCT/IPEA/409 (表紙) (1998年7月)

THIS PAGE BLANK (USPTO)

I. 国際予備審査報告の基礎

1. この国際予備審査報告は下記の出願書類に基づいて作成された。(法第6条(PCT 14条)の規定に基づく命令に
応答するために提出された差し替え用紙は、この報告書において「出願時」とし、本報告書には添付しない。
PCT規則70.16, 70.17)

☐ 出願時の国際出願書類

- ☒ 明細書 第 1-40 ページ、 出願時に提出されたもの
明細書 第 _____ ページ、 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの
明細書 第 _____ ページ、 付の書簡と共に提出されたもの
- ☒ 請求の範囲 第 2-5、 7-19 項、 出願時に提出されたもの
請求の範囲 第 _____ 項、 PCT 19条の規定に基づき補正されたもの
請求の範囲 第 _____ 項、 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの
請求の範囲 第 1、 6、 27 項、 17.10.00 付の書簡と共に提出されたもの
- ☒ 図面 第 1-8 ページ/図、 出願時に提出されたもの
図面 第 _____ ページ/図、 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの
図面 第 _____ ページ/図、 付の書簡と共に提出されたもの
- ☐ 明細書の配列表の部分 第 _____ ページ、 出願時に提出されたもの
明細書の配列表の部分 第 _____ ページ、 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの
明細書の配列表の部分 第 _____ ページ、 付の書簡と共に提出されたもの

2. 上記の出願書類の言語は、下記に示す場合を除くほか、この国際出願の言語である。

上記の書類は、下記の言語である _____ 語である。

- ☐ 国際調査のために提出されたPCT規則23.1(b)という翻訳文の言語
☐ PCT規則48.3(b)という国際公開の言語
☐ 国際予備審査のために提出されたPCT規則55.2または55.3という翻訳文の言語

3. この国際出願は、ヌクレオチド又はアミノ酸配列を含んでおり、次の配列表に基づき国際予備審査報告を行った。

- ☐ この国際出願に含まれる書面による配列表
☐ この国際出願と共に提出されたフレキシブルディスクによる配列表
☐ 出願後に、この国際予備審査(または調査)機関に提出された書面による配列表
☐ 出願後に、この国際予備審査(または調査)機関に提出されたフレキシブルディスクによる配列表
☐ 出願後に提出した書面による配列表が出願時における国際出願の開示の範囲を超える事項を含まない旨の陳述書の提出があった
☐ 書面による配列表に記載した配列とフレキシブルディスクによる配列表に記載した配列が同一である旨の陳述書の提出があった。

4. 補正により、下記の書類が削除された。

- ☐ 明細書 第 _____ ページ
☒ 請求の範囲 第 20-26 項
☐ 図面 図面の第 _____ ページ/図

5. ☐ この国際予備審査報告は、補充欄に示したように、補正が出願時における開示の範囲を越えてされたものと認められるので、その補正がされなかったものとして作成した。(PCT規則70.2(c) この補正を含む差し替え用紙は上記1.における判断の際に考慮しなければならず、本報告に添付する。)

THIS PAGE BLANK (USPTO)

V. 新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての法第12条(PCT35条(2))に定める見解、それを裏付ける文献及び説明

1. 見解

新規性(N)	請求の範囲	1-19、27	有
	請求の範囲		無
進歩性(IS)	請求の範囲	1-19、27	有
	請求の範囲		無
産業上の利用可能性(IA)	請求の範囲	1-19、27	有
	請求の範囲		無

2. 文献及び説明(PCT規則70.7)

- 文献1: Electrochemical Society Proceedings, 第97巻, 第14号 (1997) Wenlou Wang, et al 「Amorphous-carbon nanotube: The growth intermediates of graphitic carbon nanotube?」 p. 814-824
- 文献2: Chemical Physics Letters, 第266巻 (1997) E. F. Kukovitskii, et al 「Carbon Nanotubes of polyethylene」 p. 323-328
- 文献3: JP, 62-500943, A1, (ハイブリオン・カタリシス・インターナショナル・インコーポレイテッド) 16. 4月. 1987 (16. 04. 87)
- 文献4: JP, 10-72201, A, (トヨタ自動車株式会社) 17. 3月. 1998 (17. 03. 98)
- 文献5: Nature, 第386巻 (1997) A. C. Dillion, et al 「Storage of hydrogen in single-walled carbon nanotubes」 p. 377-379

請求の範囲 1-19、27に記載された発明は、上記文献1-5に対して、新規性、進歩性を有する。

国際調査報告に記載されてた文献1には、Non-graphitized nanotubesについて開示され、このナノチューブがdark spotを除いて、アモルファス構造であることが記載されている。しかし、このナノチューブに観測されたdark spotには、黒鉛構造が残っていることが記載されている(第815頁下から第10行-第816頁第7行参照)。

国際調査報告に記載された文献2には、ニッケル触媒の存在下に、420-450°Cでポリエチレンを熱分解することにより、カーボンナノチューブを製造することが記載されているが、その炭素網平面(002)の平面間隔(以下[d002]という。)は0.34nm、即ち3.4Åであることが記載されている。(第324頁左欄第1行-右欄第3行、第326頁左欄第29-36行参照)

また、文献3には、中空で、層状構造を有し、ナノサイズの直径を有する炭素繊維が記載されているが、該炭素繊維はアモルファス構造である不規則構造ばかりではなく、黒鉛構造である規則的構造を併せもつことが記載されている。(特許請求の範囲参照)

国際調査報告に記載された文献4、5には、ナノチューブが水素吸蔵材料等のガス吸蔵材として使用できることが記載されているものの、アモルファス構造のナノチューブは記載も示唆もされていない。

一方、請求の範囲第1-19、27項に係る発明におけるアモルファス構造を有するナノスケールカーボンチューブは、X線回折法(入射X線: CuK α)において、観測されるd002が3.54Å以上であり、回折角度(2 θ)が25.1度以下であることを特徴とするものであり、かかる構造を有することにより、非常に優れたガス吸蔵能を示すものである。

THIS PAGE BLANK (USPTO)

VI. ある種の引用文献

1. ある種の公表された文書 (PCT規則70.10)

出願番号 特許番号	公知日 (日. 月. 年)	出願日 (日. 月. 年)	優先日 (有効な優先権の主張) (日. 月. 年)
WO, 99/56870, A1 「EX」	(11. 11. 99)	(30. 04. 99)	(01. 05. 98)

2. 書面による開示以外の開示 (PCT規則70.9)

書面による開示以外の開示の種類	書面による開示以外の開示の日付 (日. 月. 年)	書面による開示以外の開示に言及している 書面の日付 (日. 月. 年)
-----------------	------------------------------	--

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Ⅶ. 国際出願に対する意見

請求の範囲、明細書及び図面の明瞭性又は請求の範囲の明細書による十分な裏付についての意見を次に示す。

請求の範囲第13-15項には、ニッケル等の触媒の存在下に、熱分解性樹脂を300-3000℃の温度域で加熱する、請求の範囲第1-7項記載のアモルファスナノスケールのナノチューブの製造方法に関して記載され、また、明細書第12-14頁、及び実施例13には、前記熱分解性樹脂としてポリエチレンを使用する旨が記載されている。

一方、国際調査報告に記載された文献2には、ニッケル触媒の存在下に、420-450℃でポリエチレンを熱分解することによって、カーボンナノチューブを製造することが記載され、文献2記載のナノチューブの製造方法は、前記請求の範囲第13-15項記載の製造方法と同じ処理である。しかしながら、前記文献2記載のナノチューブのd 002は0.34nm、即ち3.4 Åであるのに対し、請求の範囲第13-15項記載の発明は、d 002が3.54 Å以上であるものの製造方法である。

してみれば、請求の範囲第13-15項の製造方法は、d 002を3.54 Å以上にするための製造条件が記載されているとはいえず、また、明細書全体の記載を考慮しても、請求の範囲第13-15項記載の方法によって、どのようにd 002を3.54 Å以上にするのか不明である。

THIS PAGE BLANK (USPTO)

補充欄 (いずれかの欄の大きさが足りない場合に使用すること)

第 V 欄の続き

ところで、「改訂炭素材料入門」炭素材料科学会発行第4-9頁によれば、Franklinの関係式(第6頁右欄第2行)から、 d_{002} が3.44 Å未満で黒鉛構造が存在するとされている。

してみれば、本願発明のような、 d_{002} が3.54 Å以上であり、回折角度(2θ)が25.1度以下であるものは、黒鉛構造を有しないと解され、文献1、3に記載のような、黒鉛構造を有するものと同一とはいえない。また、文献2記載のものは d_{002} が3.4 Åであるから、本願発明の d_{002} が3.54 Å以上であるものとは明らかに区別される。

更に、文献1-3記載のナチューブに基づいて、本願発明のような、 d_{002} の値が3.54 Å以上、回折角度(2θ)が25.1度以下であり、ガス吸蔵能が非常に優れているアモルファス構造を有するナノスケールカーボンチューブを得ることは、当業者といえども容易に想到できるとはいえない。

THIS PAGE BLANK (USPTO)

請求の範囲

1. (補正後) カーボンからなる主骨格を有し、直径が $0.1 \sim 1000 \text{ nm}$ であり、アモルファス構造を有するナノスケールカーボンチューブであって、X線回折法(入射 X 線: $\text{CuK}\alpha$)において、ディフラクトメーター法により測定される炭素網平面(0 0 2)の平面間隔が 3.54 \AA 以上であり、回折角度(2θ)が 25.1 度以下であることを特徴とするナノスケールカーボンチューブ。
2. 透過型電子顕微鏡による像から、炭素網平面の平面方向の広がり、カーボンナノチューブ直径の1倍より小さい構造を有することを特徴とする請求項1に記載のナノスケールカーボンチューブ。
3. X線回折法(入射 X 線: $\text{CuK}\alpha$)において、ディフラクトメーター法により測定される炭素網平面(0 0 2)の平面間隔が 3.54 \AA 以上であり、回折角度(2θ)が 25.1 度以下であり、 2θ バンドの半値幅が 3.2 度以上である請求項1または2に記載のナノスケールカーボンチューブ。

THIS PAGE BLANK (USPTO)

4. 直線状の形態を有する請求項1～3のいずれかに記載のアモルファスナノスケールカーボンチューブ。

5. 円柱あるいは四角柱の中空の形態を有する請求項1～4のいずれかに記載のアモルファスナノスケールカーボンチューブ。

6. (補正後) 先端の少なくとも一方が開口している請求項1～5のいずれかに記載のアモルファスナノスケールカーボンチューブ。

10 7. 基板、粒子あるいは多孔質体上に形成された請求項1～6のいずれかに記載のアモルファスナノスケールカーボンチューブ。

8. 請求項1～7のいずれかに記載のアモルファスナノスケールカーボンチューブを含む非晶質炭素質材料からなるガス吸蔵材料。

9. 金属塩および金属の少なくとも一種を含有する請求項8に記載のガス吸蔵材料。

10. 金属塩および金属が、鉄、コバルト、ニッケル、銅、白金、パラジウム、ルビジウム、ストロンチウム、セシウム、バナジウム、マンガン、

THIS PAGE BLANK (USPTO)

アルミニウム、銀、リチウム、カリウム、ナトリウム、マグネシウム、水素吸蔵合金および金属錯体の少なくとも一種からなる請求項 9 に記載のガス吸蔵材料。

- 5 1 1 . 請求項 8 ～ 1 0 のいずれかに記載のガス吸蔵材料を用いて、ガスを吸蔵させることを特徴とするガス貯蔵方法。

1 2 . 吸蔵されるガスが、水素、メタン、ヘリウム

THIS PAGE BLANK (USPTO)

17. 熱分解性樹脂の励起処理を不活性気体中で室温～3000℃の温度域でのプラズマ処理により行う請求項13～14のいずれかに記載のアモルファスナノスケールカーボンチューブを含む

5 炭素材料の製造方法。

18. 熱分解性樹脂の励起処理を不活性気体中で室温～3000℃の温度域での電子線照射処理により行う請求項13～14のいずれかに記載のアモルファスナノスケールカーボンチューブを含む

10 炭素材料の製造方法。

19. 熱分解性樹脂の励起処理を不活性気体中で室温～3000℃の温度域でのイオンビーム照射処理により行う請求項13～14のいずれかに記載のアモルファスナノスケールカーボンチューブを含む

15 炭素材料の製造方法。

20. (削除)

21. (削除)

22. (削除)

23. (削除)

THIS PAGE BLANK (USPTO)

2 4 . (削 除)

2 5 . (削 除)

2 6 . (削 除)

2 7 . (追 加) 請 求 項 1 ～ 7 の い ず れ か に 記 載 の ア モ
5 ル フ ァ ス ナ ノ ス ケ ー ル カ ー ボ ン チ ュ ー ブ を 含 む 炭 素
材 料 。

THIS PAGE BLANK (USPTO)

拒絶理由通知書



特許出願の番号	特願2000-592225
起案日	平成14年 5月 9日
特許庁審査官	安齋 美佐子 9439 4G00
特許出願人代理人	三枝 英二 (外 8名) 様
適用条文	第29条第1項、第29条第2項、第36条

この出願は、次の理由によって拒絶をすべきものである。これについて意見があれば、この通知書の発送の日から60日以内に意見書を提出して下さい。

理 由

1. この出願の下記の請求項に係る発明は、その出願前に日本国内又は外国において、頒布された下記 of 刊行物に記載された発明又は電気通信回線を通じて公衆に利用可能となった発明であるから、特許法第29条第1項第3号に該当し、特許を受けることができない。
2. この出願の下記の請求項に係る発明は、その出願前日本国内又は外国において頒布された下記 of 刊行物に記載された発明又は電気通信回線を通じて公衆に利用可能となった発明に基いて、その出願前にその発明の属する技術の分野における通常の知識を有する者が容易に発明をすることができたものであるから、特許法第29条第2項の規定により特許を受けることができない。
3. この出願は、発明の詳細な説明の記載が下記の点で、特許法第36条第4項に規定する要件を満たしていない。
4. この出願は、特許請求の範囲の記載が下記の点で、特許法第36条第6項第2号に規定する要件を満たしていない。

記 (引用文献等については引用文献等一覧参照)

(1) 理由1, 2

・請求項1-7, 27

・引用文献等: 1

引用文献1には、X線回折法において炭素網平面(002)の面間隔(以下「 $d(002)$ 」という)が3.54 Åであるカーボンナノチューブが記載されている(第2112頁左欄下から第2行-右欄第12行参照)。 $d(002)$ 値が本願発明と同程度であれば、 2θ の値も本願発明と同程度と解されるので、引用文献1記載のカーボンナノチューブは、本願発明と同様のアモルファス構造を有するものと解される。

THIS PAGE BLANK (USPTO)

また、引用文献1記載の発明において、製造条件を適宜調整することにより、上記d(002)よりも大きい値のアモルファス構造とすることも当業者が容易になし得ることである。

・請求項1-7、27

・引用文献等：2

引用文献2には、Non-graphitized nanotubesについて開示され、このカーボンナノチューブがdark spotを除いて、アモルファス構造である旨が記載されている。(第815頁下から第10行-第816頁第7行を特に参照)

引用文献2には、カーボンナノチューブのX線回折法によるd(002)値や 2θ については記載されていないが、dark spotは極小さいものであり、全体としてはアモルファス構造であることからみて、本願発明と同様のアモルファス構造を有するものと解される。

なお、参考文献10によれば、Franklinの関係式(第65頁左欄第4行)から、d(002)が3.44 Å未満で黒鉛構造が存在するとされる。本願発明は、d(002)が3.54 Å以上であり、回折角度(2θ)が25.1度以下であるものであるが、カーボンナノチューブにおいては、d(002)の値は、黒鉛構造を反映するだけではなく、直径が小さい程大きくなり、Franklinの関係式を従来の黒鉛材料と同様に考えることはできないことが知られているから(参考文献11の特にfig. 1(b)及びその説明を参照)、本願発明のd(002)の値が3.54 Å以上であるからといって、本願発明のナノチューブが引用文献2のような、僅かな黒鉛構造をも有さないとはいえない。

・請求項1-7、13-15、27

・引用文献3

請求項1に記載のカーボンナノチューブのd(002)が3.54 Å以上であり、回折角 2θ が25.1度以下である点について、本願の優先権の基礎となる出願の明細書又は図面には記載されていないので、請求項1及び請求項1を引用する2-27項に係る発明の出願日は国際出願日と解される。従って、引用文献3は公知文献である。

引用文献3には、鉄触媒の存在下に、ポリエチレンを熱分解することにより、カーボンナノチューブを製造することが記載され、その熱分解温度は、750℃までの温度であるから、その製造工程は本願の請求項13-15項と同様のものである。

また、引用文献3には、得られたナノチューブのx線回折には、(002)の反射において、黒鉛構造に対するものは、ハローさえも示さず、触媒のピークのみが見られる旨が記載されている。(第1660頁左欄第7-11行、FIG. 5を特に参照)してみれば、引用文献3記載のアモルファス構造を有するカーボ

THIS PAGE BLANK (USPTO)

ンナノチューブは本願発明と同様のものである。

- ・請求項1-7、27
- ・引用文献4

上記引用文献3と同様の理由により引用文献4も公知文献である。

引用文献4には、反応性-C≡C-及び/又は=C=を含む炭素材料に、光、電子線、およびイオンビームの少なくとも一種による照射処理を供して、或いは、該照射処理に更に加熱処理とを併用して、カーボンナノチューブを製造する旨、その実施例として、反応性-C≡C-及び/又は=C=を含む炭素材料を減圧下に800℃に加熱しつつ、電子線を照射してカーボンナノチューブを製造する旨が記載されている。

一方、参考文献12には、反応性-C≡C-及び/又は=C=を含む炭素材料に、光、電子線、およびイオンビームの少なくとも一種による照射処理を供して、或いは、該照射処理に更に加熱処理とを併用して、カーボンナノチューブを製造することにより、非晶質構造のアモルファスカーボンナノチューブが得られる旨、及び、実施例1として反応性-C≡C-及び/又は=C=を含む炭素材料を減圧下に800℃に加熱しつつ、電子線を照射して、黒鉛化構造が見られず、d(002)が4.5 Åであるアモルファスカーボンナノチューブが得られる旨が記載されている。

引用文献4には、得られたカーボンナノチューブのアモルファス構造に関して明記されていないが、引用文献4記載の製造方法と参考文献12製造方法は同様のものであるから、引用文献4記載のカーボンナノチューブも、黒鉛化構造が見られず、d(002)が4.5 Å程度のものと解される。

したがって、引用文献4記載のカーボンナノチューブは本願発明と同様のアモルファス構造のものである。

- ・請求項1-7、27
- ・引用文献5

上記引用文献3と同様の理由により引用文献5も公知文献である。

引用文献5には、カーボンナノチューブにおいて、黒鉛化構造が発達しておらず、d(002)の反射が観測できない旨が記載されており、本願発明と同様のアモルファス構造を有すると解される。

なお、引用文献5記載のカーボンナノチューブの製造方法は、参考文献12記載のものと同様であるから、上記引用文献4と同様に製造方法の点からみても、そのアモルファス構造は本願発明と同様であると解される。

- ・請求項1-7、27
- ・引用文献等：6

引用文献6には、内部に中空を有し、外部領域に不規則構造（非晶質構造に相

THIS PAGE BLANK (USPTO)

当する。)を有し、直径が3.5nm-70nmの範囲にある気相成長炭素繊維が記載され、該繊維は内部に中空を有する点から見て、カーボンナノチューブの範疇に入るものと解される。

引用文献6には、非晶質構造がX線回折のd(002)としてどの程度であるかは明記されていないが、参考文献11のFig. 1(b)及びその説明からみて、3.5nm-70nm程度の直径で有れば、d(002)値は3.54Å以上程度と解される。

したがって、本願発明のカーボンナノチューブは、引用文献6記載の炭素繊維と同一あるいはこれから容易に得られる程度のものである。

なお、参考文献10によれば、Franklinの関係式(第65頁左欄第4行)から、d(002)が3.44Å未満で黒鉛構造が存在するとされる。本願発明は、d(002)が3.54Å以上であり、回折角度(2θ)が25.1度以下であるものであるが、ナノチューブにおいては、d(002)の値は、黒鉛構造を反映するだけではなく、直径が小さい程大きくなり、Franklinの関係式を従来の黒鉛材料と同様に考えることはできないことが知られているから(参考文献11の特にfig. 1(b)及びその説明を参照)、本願発明のd(002)の値が3.54Å以上であるからといって、本願発明のナノチューブが引用文献6のように黒鉛構造を部分的にすら有さないとはいえない。

(2) 理由2

- ・請求項1-7, 13-15, 27
- ・引用文献等: 7

引用文献7には、ニッケル触媒の存在下に、ポリエチレンを熱分解することにより、カーボンナノチューブを製造することが記載され、その熱分解温度は、420-450℃である。

一方、本願の請求項13-15には、ニッケル触媒の存在下に、熱分解性樹脂を300-3000℃の温度域で加熱し、請求項1-7記載のアモルファス構造を有するカーボンナノチューブの製造方法に関して記載され、また、本願の発明の具体的な説明及び実施例13には、前記熱分解性樹脂としてポリエチレンを使用する旨が記載されている。

してみれば、引用文献7記載のカーボンナノチューブの製造工程と請求項13-15項記載の製造工程とには、実質的な相違点を見いだすことができない。

一方、引用文献7記載の発明において、前記製造方法により得られたカーボンナノチューブのd(002)は3.4Åであることが記載されているが、引用文献7記載の製造方法と、本願の製造方法が、上記のように実質的に同一の工程を施すものである以上、本願発明のアモルファス構造を有するカーボンナノチューブは、引用文献7記載の発明において、製造条件を適宜調整することにより、当業者が容易に想到し得るものである。

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(引用文献7記載の発明に基づいて本願発明に想到することが困難であるならば、請求項及び発明の詳細な説明において、引用文献7記載の製造方法と本願発明の製造方法との違いを明確にすると共に、その相違点が当業者にとって容易に想到し得ない具体的な理由を意見書において明らかにされたい。)

・請求項8-12

・引用文献等：1-9

カーボンナノチューブを水素等のガス吸蔵材として使用することは、引用文献8, 9記載のようによく知られており、また、カーボンナノチューブを金属と組合せてガス吸蔵剤として使用する点も引用文献8記載のように知られている。

してみれば、引用文献1-7記載のカーボンナノチューブに引用文献8, 9記載の如くガス吸蔵材として使用することは当業者が容易に想到し得ることである。

なお、引用文献3, 6, 7では、カーボンナノチューブの製造時に触媒金属を使用しているので、得られたカーボンナノチューブは触媒金属を含んでいる。

(3) 理由3

(a) 請求項第13-15項には、ニッケル等の触媒の存在下に、熱分解性樹脂を300-3000℃の温度域で加熱する、請求項1-7記載のアモルファススケールのカーボンナノチューブの製造方法に関して記載され、また、本願の発明の具体的な説明及び実施例13には、前記熱分解性樹脂としてポリエチレンを使用する旨が記載されている。

一方、引用文献7には、ニッケル触媒の存在下に、420-450℃でポリエチレンを熱分解することによって、カーボンナノチューブを製造することが記載され、引用文献7記載のナノチューブの製造方法は、前記請求項13-15記載の製造方法と同じ処理を施すものである。

しかしながら、前記文献7記載のカーボンナノチューブの $d(002)$ は3.4 Åであるのに対し、請求項13-15記載の発明は、 $d(002)$ が3.54 Å以上であるものの製造方法である。

してみれば、請求項13-15の製造方法は、 $d(002)$ を3.54 Å以上にするための製造条件が記載されているとはいえず、また、明細書全体の記載を考慮しても、請求項13-15記載の方法によって、どのように $d(002)$ を3.54 Å以上にするのか不明である。

(b) 請求項13-19に係る発明の触媒に関し、発明の詳細な説明において、具体的に触媒としての効果が確認されているのは、鉄、マグネシウムの塩のみである。(なお、リチウム塩については、マグネシウム塩と併用した場合の効果は確認されているが、リチウム塩単独の効果は確認されていない。)

一方、金属は、周期律表の属が異なると、その性質が異なることが良く知られており、属の異なる金属は通常触媒活性も異なるものと解される。

THIS PAGE BLANK (USPTO)

してみれば、請求項 13-19に係る発明の触媒に関し、鉄、マグネシウムと周期律表の属の異なる金属又はその塩に関しては、発明の詳細な説明には、当業者が容易に実施できる程度に記載されているとはいえない。

(4) 理由 4

請求項 20-26 項が削除されたため、請求項が連続番号により記載されていない。(請求項 27 が請求項 20 となるように補正されたい。)

この拒絶理由通知書中で指摘した請求項以外の請求項に係る発明については、現時点では、拒絶の理由を発見しない。拒絶の理由が新たに発見された場合には拒絶の理由が通知される。

引用文献等一覽

- あり→ ① Chem. Mater., 1996年, vol.8 no.8, p.2109-2113
② Electrochemical Society Proceedings, 1997年, vol.97, no.14, p.814-824
③ Carbon,, 1999 (JICST受入日1999年9月30日), vol.37.no.10, p.1657-1661
✕ 国際公開第99/43613号パンフレット
⑤ Carbon, 1999年 2月, vol.37 no.3, p.522-524
✕ 特開昭62-500943号公報
なか→ ⑦ Chemical Physics Letters, 1997年, vol.266, p.323-328
✕ 特開平10-72201号公報
⑨ Nature, 1997年, vol.386, p.377-379
⑩ 石川敏功外著, 新・炭素工業, 近代編集社, 1986年 7月 1日, 改訂版, p.64-65
⑪ 遠藤守信外著, 気相熱分解法によるカーボンナノチューブ、ナノファイバーの生成と産業応用, 「炭素系高機能材料ナノテクノロジー」ワークショップ講演要旨集 第1部カーボンナノチューブ等ナノテクノロジー6. 新エネルギー・産業技術総合開発機構主催, 2001年 4月25日
✕ 国際公開第99/56870号パンフレット

先行技術文献調査結果の記録

・調査した分野 I P C 第 7 版 C 0 1 B 3 1 / 0 2 、
B 0 1 J 2 0 / 2 0
F 1 7 C 1 1 / 0 0
D 0 1 F 9 / 1 2

THIS PAGE BLANK (USPTO)

発送番号 150350

発送日 平成14年 5月15日 7 / 7

DB名 CA (STN)

THIS PAGE BLANK (USPTO)

09/868620

JC18 Rec'd PCT/PTO 2 5 JUN 2001

An English translation of Amendment filed on July 4, 2000
according to Article 34 of PCT

Please note that the applicant filed this amendment just prior to the issuance of the Written Opinion from the International Preliminary Examining Authority (IPEA = Japanese Patent Office). In this amendment, the applicant added claims 20 to 26.

We herewith enclose an English translation of the Japanese-language replacement pages 44 and 44/1 setting forth claims 17-26 and submitted to the IPEA. Please note that claims 17-19 were not amended.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Translation

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70)

Applicant's or agent's file reference P99-58	FOR FURTHER ACTION See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/IPEA/416)	
International application No. PCT/JP99/06061	International filing date (<i>day/month/year</i>) 29 October 1999 (29.10.99)	Priority date (<i>day/month/year</i>) 28 December 1998 (28.12.98)
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC C01B 31/02, B01J 20/20, F17C 11/00		
Applicant OSAKA GAS COMPANY LIMITED		

1. This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36.
2. This REPORT consists of a total of <u>7</u> sheets, including this cover sheet. <input checked="" type="checkbox"/> This report is also accompanied by ANNEXES, i.e., sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT). These annexes consist of a total of <u>5</u> sheets.
3. This report contains indications relating to the following items: I <input checked="" type="checkbox"/> Basis of the report II <input type="checkbox"/> Priority III <input type="checkbox"/> Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability IV <input type="checkbox"/> Lack of unity of invention V <input checked="" type="checkbox"/> Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement VI <input checked="" type="checkbox"/> Certain documents cited VII <input type="checkbox"/> Certain defects in the international application VIII <input checked="" type="checkbox"/> Certain observations on the international application

Date of submission of the demand 24 May 2000 (24.05.00)	Date of completion of this report 27 October 2000 (27.10.2000)
Name and mailing address of the IPEA/JP	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/JP99/06061

I. Basis of the report

1. With regard to the **elements** of the international application:*

- ☐ the international application as originally filed
- ☒ the description:
pages _____ 1-40 _____, as originally filed
pages _____, filed with the demand
pages _____, filed with the letter of _____
- ☒ the claims:
pages _____ 2-5,7-19 _____, as originally filed
pages _____, as amended (together with any statement under Article 19
pages _____, filed with the demand
pages _____ 1,6,27 _____, filed with the letter of _____ 17 October 2000 (17.10.2000)
- ☒ the drawings:
pages _____ 1-8 _____, as originally filed
pages _____, filed with the demand
pages _____, filed with the letter of _____
- ☐ the sequence listing part of the description:
pages _____, as originally filed
pages _____, filed with the demand
pages _____, filed with the letter of _____

2. With regard to the **language**, all the elements marked above were available or furnished to this Authority in the language in which the international application was filed, unless otherwise indicated under this item.

These elements were available or furnished to this Authority in the following language _____ which is:

- ☐ the language of a translation furnished for the purposes of international search (under Rule 23.1(b)).
- ☐ the language of publication of the international application (under Rule 48.3(b)).
- ☐ the language of the translation furnished for the purposes of international preliminary examination (under Rule 55.2 and/or 55.3).

3. With regard to any **nucleotide and/or amino acid sequence** disclosed in the international application, the international preliminary examination was carried out on the basis of the sequence listing:

- ☐ contained in the international application in written form.
- ☐ filed together with the international application in computer readable form.
- ☐ furnished subsequently to this Authority in written form.
- ☐ furnished subsequently to this Authority in computer readable form.
- ☐ The statement that the subsequently furnished written sequence listing does not go beyond the disclosure in the international application as filed has been furnished.
- ☐ The statement that the information recorded in computer readable form is identical to the written sequence listing has been furnished.

4. ☒ The amendments have resulted in the cancellation of:

- ☐ the description, pages _____
- ☒ the claims, Nos. _____ 20-26 _____
- ☐ the drawings, sheets/fig _____

5. ☐ This report has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).**

* Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to this report since they do not contain amendments (Rule 70.16 and 70.17).

** Any replacement sheet containing such amendments must be referred to under item 1 and annexed to this report.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.
PCT/JP 99/06061

V. Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability: citations and explanations supporting such statement

1. Statement

Novelty (N)	Claims	1-19, 27	YES
	Claims		NO
Inventive step (IS)	Claims	1-19, 27	YES
	Claims		NO
Industrial applicability (IA)	Claims	1-19, 27	YES
	Claims		NO

2. Citations and explanations

- Document 1: Wenlou Wang et al., "Amorphous-carbon nanotube: The growth intermediates of graphitic carbon nanotube?", Electrochemical Society Proceedings, Vol. 97, No. 14 (1997), pp. 814-824
- Document 2: E. F. Kukovitskii et al., "Carbon nanotubes of polyethylene", Chemical Physics Letters, Vol. 266 (1997), pp. 323-328
- Document 3: JP, 62-500943, A1 (Hyperion Catalysis International Inc.), 16 April 1987 (16.04.87)
- Document 4: JP, 10-72201, A (Toyota Motor Corp.), 17 March 1998 (17.03.98)
- Document 5: A. C. Dillion, et al., "Storage of hydrogen in single-walled carbon nanotubes", Nature, Vol. 386 (1997), pp. 377-379

The inventions described in Claims 1-19 and 27 are novel and involve an inventive step relative to Documents 1-5 above.

Document 1, cited in the international search report, discloses non-graphitized nanotubes and indicates that these nanotubes have an amorphous structure except for a "dark spot". However, the dark spot observed in the

THIS PAGE BLANK (USPTO)

nanotubes is described as a remnant of the graphite structure (see page 815, line 10 from the bottom to page 816, line 7).

Document 2, cited in the international search report, discloses the production of carbon nanotubes by thermolysis of polyethylene at 420-450°C in the presence of a nickel catalyst; however, it is stated that the gap (d002) between the (002) planes in the carbon network is 0.34 nm, or 3.4 Å (see page 324, left column, line 1 to right column, line 3 and page 326, left column, lines 29-36).

Similarly, Document 3 discloses hollow carbon fibres with a laminar structure and a nano-scale diameter; however, said carbon fibres do not comprise solely an irregular amorphous structure, but this coexists with a regular graphite structure (see the claims).

Documents 4 and 5, cited in the international search report, disclose the possibility of using nanotubes as gas occluding materials, for example as hydrogen occluding materials; however they do not disclose or indicate nanotubes with an amorphous structure.

The nano-scale carbon tubes having an amorphous structure in the invention described in Claims 1-19 and 27, on the other hand, are characterized in that on X-ray diffraction (incident X-rays: CuK α) the observed d002 is 3.54 Å or greater, and the diffraction angle (2 θ) is 25.1° or less; and they show a greatly superior gas occluding capacity due to this structure.

In this connection, according to "Kaitei tanso zairyo nyumon" [Revised introduction to carbon materials], Carbon Society of Japan, pp. 4-9, the relationship expressed by the Franklin equation (page 6, right column, line 2) indicates that a graphite structure is present

THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/JP 99/06061

when d002 is less than 3.44 Å.

Given this, it is evident that when d002 is 3.54 Å or greater and the diffraction angle (2θ) is 25.1 or less, as in the invention of the present application, there is no graphite structure, so that the material is not the same as those in Documents 1 and 3, which include a graphite structure. The material in Document 2 with a d002 value of 3.4 Å is also clearly distinguishable from the material in the invention of the present application, which has a d002 value of 3.54 Å or greater.

Moreover, a person skilled in the art could not easily conceive from the nanotubes disclosed in Documents 1-3 that nano-scale carbon tubes which have an amorphous structure and greatly superior gas occluding capacity can be obtained when d002 is 3.54 Å or greater and the diffraction angle (2θ) is 25.1° or less, as in the invention of the present application.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

VIII. Certain observations on the international application

The following observations on the clarity of the claims, description, and drawings or on the question whether the claims are fully supported by the description, are made:

Claims 13-15 relate to a process for producing amorphous nano-scale carbon tubes described in Claims 1-7, wherein a thermolysable resin is heated at a temperature in the range 300-3000°C in the presence of a nickel catalyst; and in pages 12-14 of the description and Example 13 polyethylene is employed as the aforementioned thermolysable resin.

Document 2, cited in the international search report, describes the production of carbon nanotubes by thermolysing polyethylene at 420-450°C in the presence of a nickel catalyst, so that the process for producing the nanotubes described in Document 2 uses the same treatment as the production process described in aforementioned Claims 13-15. However, d_{002} for the nanotubes described in Document 2 is 0.34 nm, or 3.4 Å, whereas the invention described in Claims 13-15 is a process for producing nanotubes with a value for d_{002} of 3.54 Å or greater.

Given this, the production process as described in Claims 13-15 cannot be said to present conditions for giving a d_{002} value of 3.54 Å or greater; and it is unclear from reference to the description as a whole how the process described in Claims 13-15 gives a value for d_{002} of 3.54 Å or greater.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/JP99/06061

VI. Certain documents cited

1. Certain published documents (Rule 70.10)

Application No. Patent No.	Publication date (day/month/year)	Filing date (day/month/year)	Priority date (valid claim) (day/month/year)
WO,99/56870,A1[EX]	11 November 1999 (11.11.1999)	30 April 1999 (30.04.1999)	01 May 1998 (01.05.1998)

2. Non-written disclosures (Rule 70.9)

Kind of non-written disclosure	Date of non-written disclosure (day/month/year)	Date of written disclosure referring to non-written disclosure (day/month/year)

THIS PAGE BLANK (USPTO)

-1-

CLAIMS

1. (amended) Nano-scale carbon tubes each containing a main framework which comprises carbon, and each having a diameter of 0.1 to 1000 nm and an amorphous
5 structure, and each having an interlayer spacing (002) between hexagonal carbon layers of at least 3.54 Å and a diffraction angle (2θ) of 25.1 degrees or less, as determined with a diffractometer by an X-ray diffraction method (incident X-ray: CuKα).

10 2. The nano-scale carbon tubes according to claim 1, each of which comprises hexagonal carbon layers each having a dimension in a planar direction that is smaller than the diameter of the carbon tube, as determined from a transmission electron microscope image.

15 3. The nano-scale carbon tubes according to claim 1 or 2, each of which has an interlayer spacing (002) between hexagonal carbon layers of at least 3.54 Å, a diffraction angle (2θ) of 25.1 degrees or less, and a 2θ band half-width of at least 3.2 degrees, as determined
20 with a diffractometer by an X-ray diffraction method (incident X-ray: CuKα).

4. Amorphous nano-scale carbon tubes according to any one of claims 1 to 3, each of which has a straight shape.

25 5. Amorphous nano-scale carbon tubes according

ART 34 AMDT

THIS PAGE BLANK (USPTO)

10/11/10 11:10 AM

-2-

to any one of claims 1 to 4, each of which has a hollow cylindrical shape or a hollow rectangular prism shape.

6. (amended) Amorphous nano-scale carbon tubes according to any one of claims 1 to 5, each of which has
5 at least one open end.

7. The amorphous nano-scale carbon tubes according to any one of claims 1 to 6, which are formed on a substrate, a particle or a porous material.

8. A gas-storing material comprising an
10 amorphous carbonaceous material containing the amorphous nano-scale carbon tubes according to any one of claims 1 to 7.

9. The gas-storing material according to claim 8, which contains at least one of a metal salt and a metal.

15 10. The gas-storing material according to claim 9, wherein the metal salt and the metal are selected from the group consisting of iron, cobalt, nickel, copper, platinum, palladium, rubidium, strontium, cesium, vanadium, manganese, aluminum, silver, lithium, potassium, sodium,
20 magnesium, hydrogen-occluding alloys and metal complexes.

11. A method for storing a gas, wherein a gas is stored using the gas-storing material according to any one of claims 8 to 10.

12. The method according to claim 11, wherein
25 the gas to be stored is hydrogen, methane, helium, neon,

ART 34 AMDT

THIS PAGE BLANK (USPTO)

-1-

17. The method for producing said carbon material containing the amorphous nano-scale carbon tubes according to claim 13 or 14, wherein the excitation
5 treatment of the heat decomposable resin is carried out by plasma treatment in an inert gas at a temperature of room temperature to 3000°C.

18. The method for producing said carbon material containing the amorphous nano-scale carbon tubes
10 according to claim 13 or 14, wherein the excitation treatment of the heat decomposable resin is carried out by electron beam irradiation treatment in an inert gas at a temperature of room temperature to 3000°C.

19. The method for producing said carbon
15 material containing the amorphous nano-scale carbon tubes according to claim 13 or 14, wherein the excitation treatment of the heat decomposable resin is carried out by ion beam irradiation treatment in an inert gas at a temperature of room temperature to 3000°C.

20 20. (added) Carbon nanotubes each having a non-graphitic structure.

21. (added) The carbon nanotubes according to claim 20, each of which has a diameter of 0.1 to 100 nm.

22. (added) The carbon nanotubes according to
25 claim 20, each of which has a length twice as long as its

ART 24 AMDT.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

-2-

diameter.

23. (added) The carbon nanotubes according to claim 20, each of which has a straight shape.

24. (added) The carbon nanotubes according to
5 claim 20, each of which has a flat end.

25. The carbon nanotubes according to claim 20, which are formed on a substrate, a particle or a porous material.

26. A hydrogen-storing material comprising the
10 carbon nanotubes according to any one of claims 20 to 25.

APR 23 2000

THIS PAGE BLANK (USPTO)

THIS PAGE BLANK (USPTO)

-4-

27. (added) A carbon material containing the amorphous nano-scale carbon tubes according to any one of claims 1 to 7.

ART 34 AMEND

THIS PAGE BLANK (USPTO)

-3-

17. The method for producing said carbon material containing the amorphous nano-scale carbon tubes according to claim 13 or 14, wherein the excitation treatment of the heat decomposable resin is carried out by
5 plasma treatment in an inert gas at a temperature of room temperature to 3000°C.

18. The method for producing said carbon material containing the amorphous nano-scale carbon tubes according to claim 13 or 14, wherein the excitation
10 treatment of the heat decomposable resin is carried out by electron beam irradiation treatment in an inert gas at a temperature of room temperature to 3000°C.

19. The method for producing said carbon material containing the amorphous nano-scale carbon tubes
15 according to claim 13 or 14, wherein the excitation treatment of the heat decomposable resin is carried out by ion beam irradiation treatment in an inert gas at a temperature of room temperature to 3000°C.

20. (cancelled)
- 20 21. (cancelled)
22. (cancelled)
23. (cancelled)
24. (cancelled)
25. (cancelled)
- 25 26. (cancelled)

ART 34 AMDT

An English translation of Amendment filed on October 17, 2000
according to Article 34 of PCT

Please note that this amendment was filed in response to the Written Opinion from the International Preliminary Examining Authority (IPEA = Japanese Patent Office). In this amendment, the applicant canceled claims 20 to 26, amended claims 1 and 6 and added claim 27.

We herewith enclose an English translation of the Japanese-language replacement pages 41, 42, 42/1 and 44 submitted to the IPEA and setting forth claims 1 to 11 and a part of claim 12, claims 17-19 and claim 27. Please note that claims 2-5, 7-12, and 17-19 in the attached English translation were not amended.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

国際調査報告

国際出願番号 PCT/J P 99/06061

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))		
Int.Cl ⁷ C 01 B 31/02, B 01 J 20/20, F 17 C 11/00		
B. 調査を行った分野		
調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))		
Int.Cl ⁷ C 01 B 31/02, B 01 J 20/20, F 17 C 11/00		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの		
日本国実用新案公報 1926-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2000年 日本国登録実用新案公報 1994-2000年 日本国実用新案登録公報 1996-2000年		
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)		
CAS ONLINE NANOTUBE, BUCKYTUBE, CARBON TUBE POLYNYNE, POLYACETYL, CARBYNE, CUMULENE, AMORPHOUS, PTFE, POLYTETRAFLUOROETHYLENE, PVDC, POLYVINYLIDENE, PE, POLYETHYLENE, PVA, POLYIMIDE, POLYACRYLONITRILE		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
E X	WO, 99/56870, A1, (大阪瓦斯株式会社) 11.11月. 1999 (11. 11. 99), 請求の範囲、実施例1, 4, 7, 8, 試験例 (ファミリーなし)	1-12
X A	Electrochemical Society Proceedings, 第97巻, 第14号 (1997) Wenlou Wang, et al 「Amorphous-carbon nanotube: The growth intermediates of graphitic carbon nanotube?」 p. 814-824	1-5 6-19
X Y A	Chemical Physics Letters, 第266巻 (1997) E. F. Kukovitskii, et al 「Carbon Nanotubes of polyethylene」 p. 323-328	1, 2, 4-7 13-15 8-12 3, 16-19
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー		
「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願		
の日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日		国際調査報告の発送日
10.02.00		22.02.00
国際調査機関の名称及びあて先		特許庁審査官 (権限のある職員)
日本国特許庁 (ISA/J P)		安齋 美佐子
郵便番号 100-8915		4 G 9439
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		電話番号 03-3581-1101 内線 3416

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	CARBON, 第36巻, 第12号(1998) Noboru Kawase, et al「In-situ observation of formation of nanoscale carbon tubules」p.1864-1865	1-19
P A	International Symposium of CARBON, 第25回, 1998 (東京) , A. Yasuda, et al 「Polyne-containig carbon:Electrochemical Preparationand Its Reaction」 p. 146-147	1-19
A	Mol. Mat., 第8巻 (1996) E. F. Kukovitskii, et al 「Synthesis and study of new carbon films containing nanotube/fullerene structures」 p. 17-20	1-19
Y	JP, 10-72201, A, (トヨタ自動車株式会社) 17.3月. 1998 (17. 03. 98) , 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	8-12
Y	Nature, 第386巻(1997)A. C. Dillion, et al 「Storage of hydrogen in single-walled cargon nanotubes」 p. 377-379	8-12

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP99/06061

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C01B31/02, B01J20/20, F17C11/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C01B31/02, B01J20/20, F17C11/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2000
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2000	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2000

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CAS ONLINE	NANOTUBE, BUCKYTUBE, CARBON TUBE POLYNYE, POLYACETYL, CARBYNE, CUMULENE, AMORPHOUS, POLYTETRAFLUOROETHYLENE, PTFE, PVDC, POLYVINYLIDENE, PE, POLYETHYLENE, PVA, POLYIMIDE, POLYACRYLONITRILE
------------	--

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
EX	WO, 99/56870, A1 (Osaka Gas Co., Ltd.), 11 November, 1999 (11.11.99), Claims; Examples 1, 4, 7, 8; Experiment (Family: none)	1-12
X A	Wenlou Wang, et al "Amorphous-carbon nanotube: The growth intermediates of graphitic carbon nanotube?", Electrochemical Society Proceedings, Vol.97, No.14 (1997), p.814-824	1-5 6-19
X Y A	E. F. Kukovitskii, et al, "Carbon Nanotubes of polyethylene", Chemical Physics Letters, Vol.266 (1997) p.323-328	1, 2, 4-7, 13-15 8-12 3, 16-19
A	Noboru Kawase, et al., "In-situ observation of formation of nanoscale carbon tubules", CARBON, Vol.36, No.12 (1998) p.1864-1865	1-19
PA	A. Yasuda, et al., "Polyyne-containing carbon: Electrochemical Preparation and Its Reaction", International Symposium of CARBON, No.25 (1998) p.146-147	1-19

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
10 February, 2000 (10.02.00)Date of mailing of the international search report
22 February, 2000 (22.02.00)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP99/06061

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	E. F. Kukovitskii, et al., "Synthesis and study of new carbon films containing nanotube/fullerene structures", Mol. Mat., Vol. 8 (1996), p.17-20	1-19
Y	JP, 10-72201, A (Toyota Motor Corporation), 17 March, 1998 (17.03.98), Claims (family: none)	8-12
Y	A. C. Dillion, et al., "Storage of hydrogen in single-walled carbon nanotubes", Nature, Vol. 386 (1997), p.377-379	8-12

8 / 8

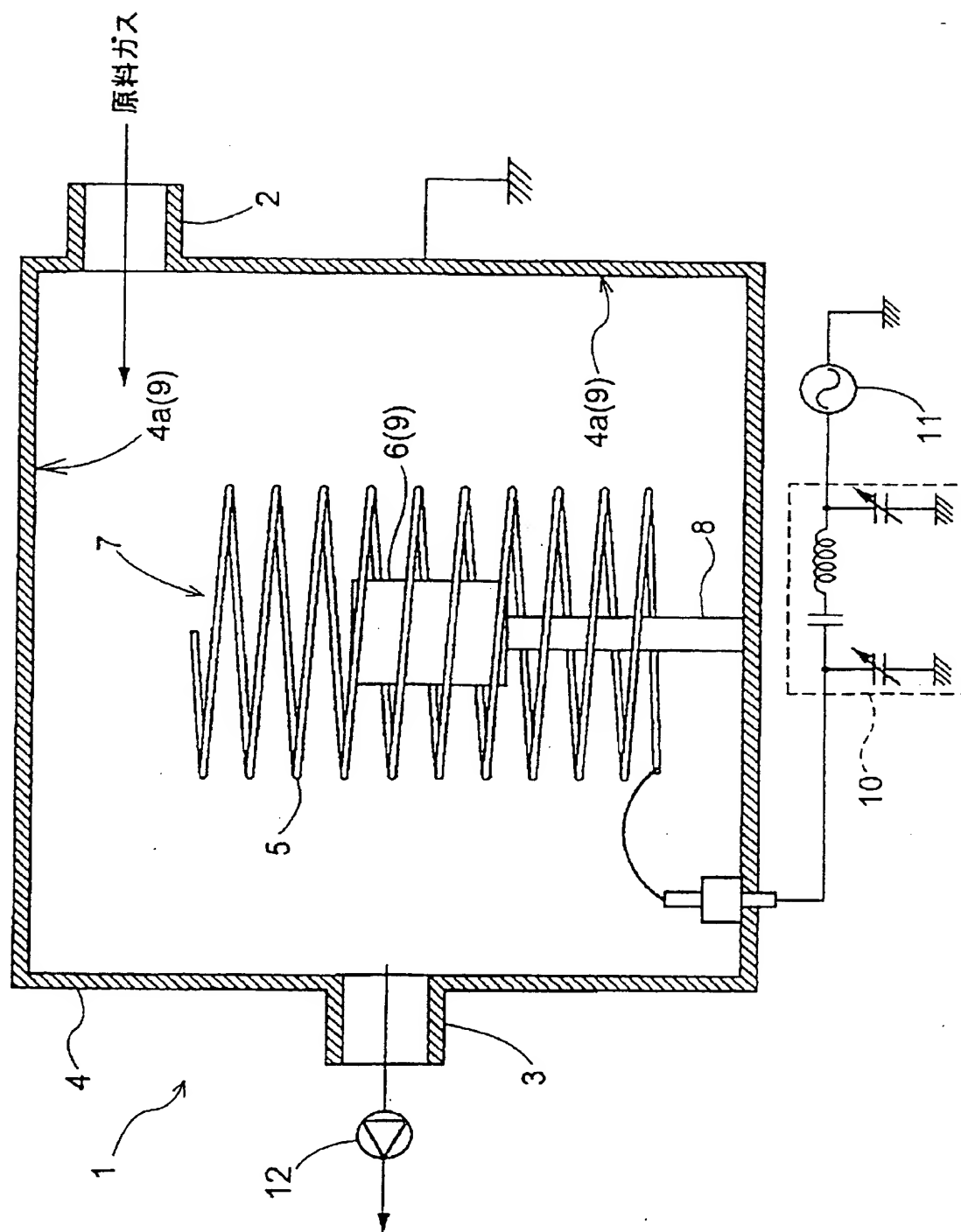


×1,500,000

FIG. 6-B
差替え用紙（規則26）

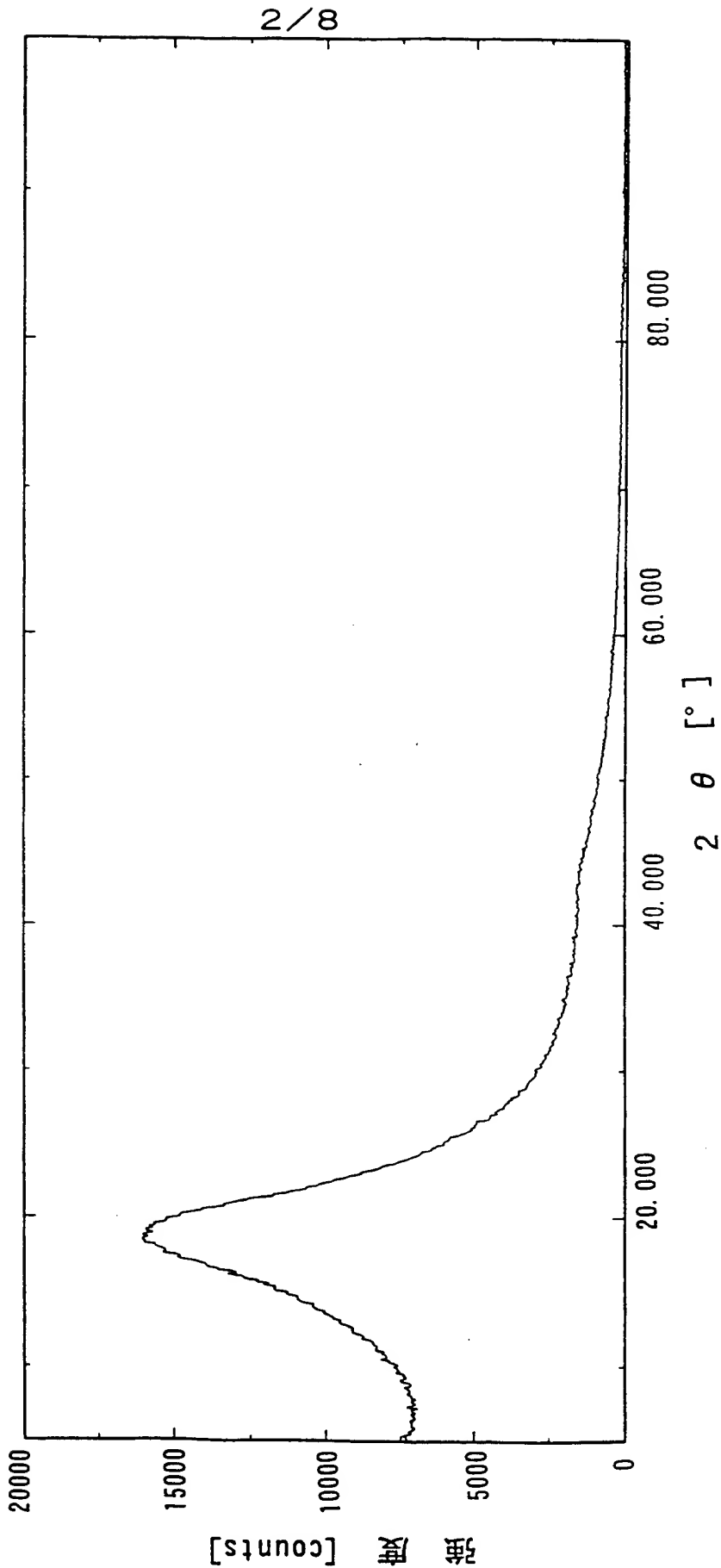
THIS PAGE BLANK (USPTO)

FIG. 1



THIS PAGE BLANK (USPTO)

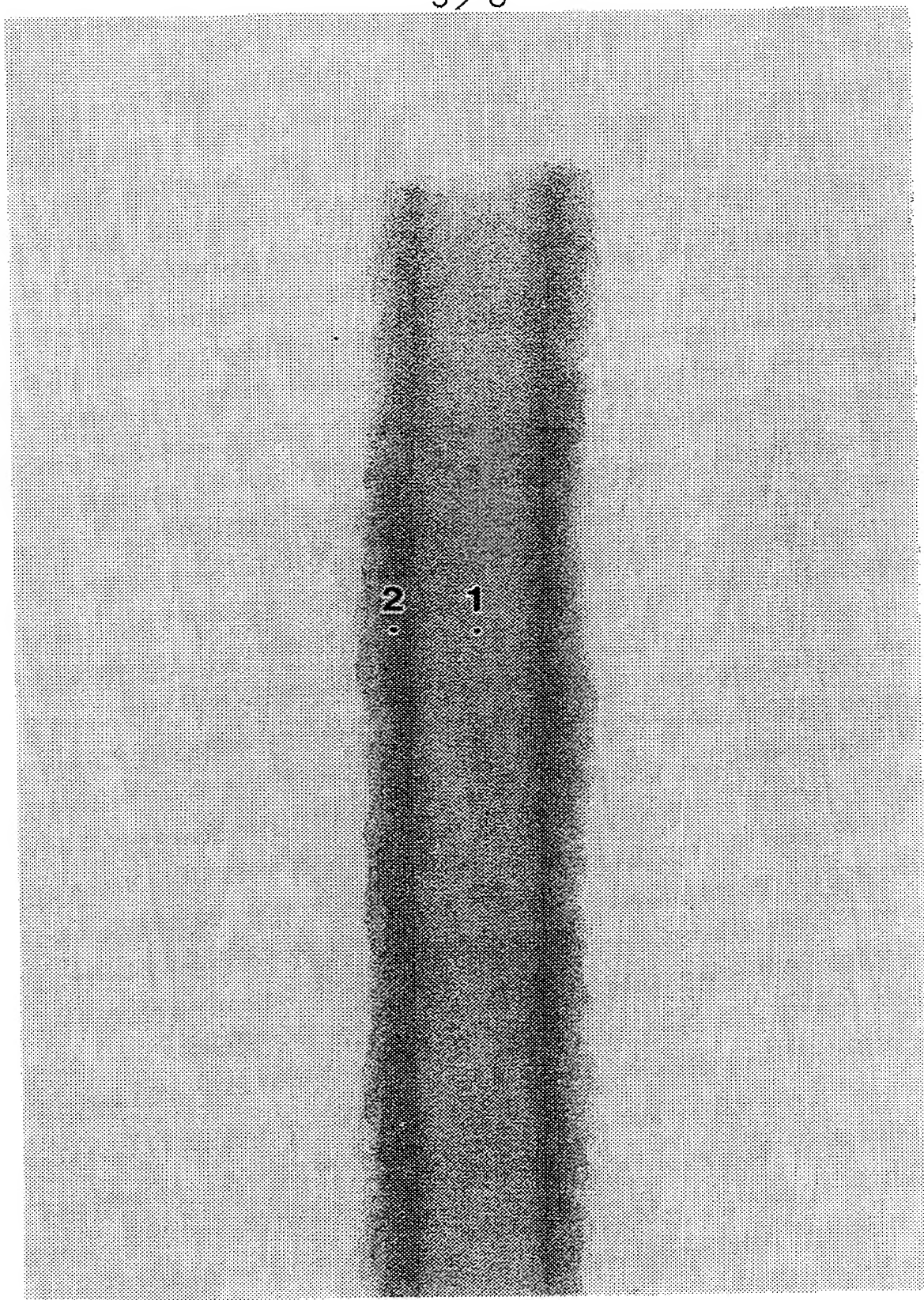
FIG. 2



差替え用紙 (規則26)

THIS PAGE BLANK (USPTO)

3/8



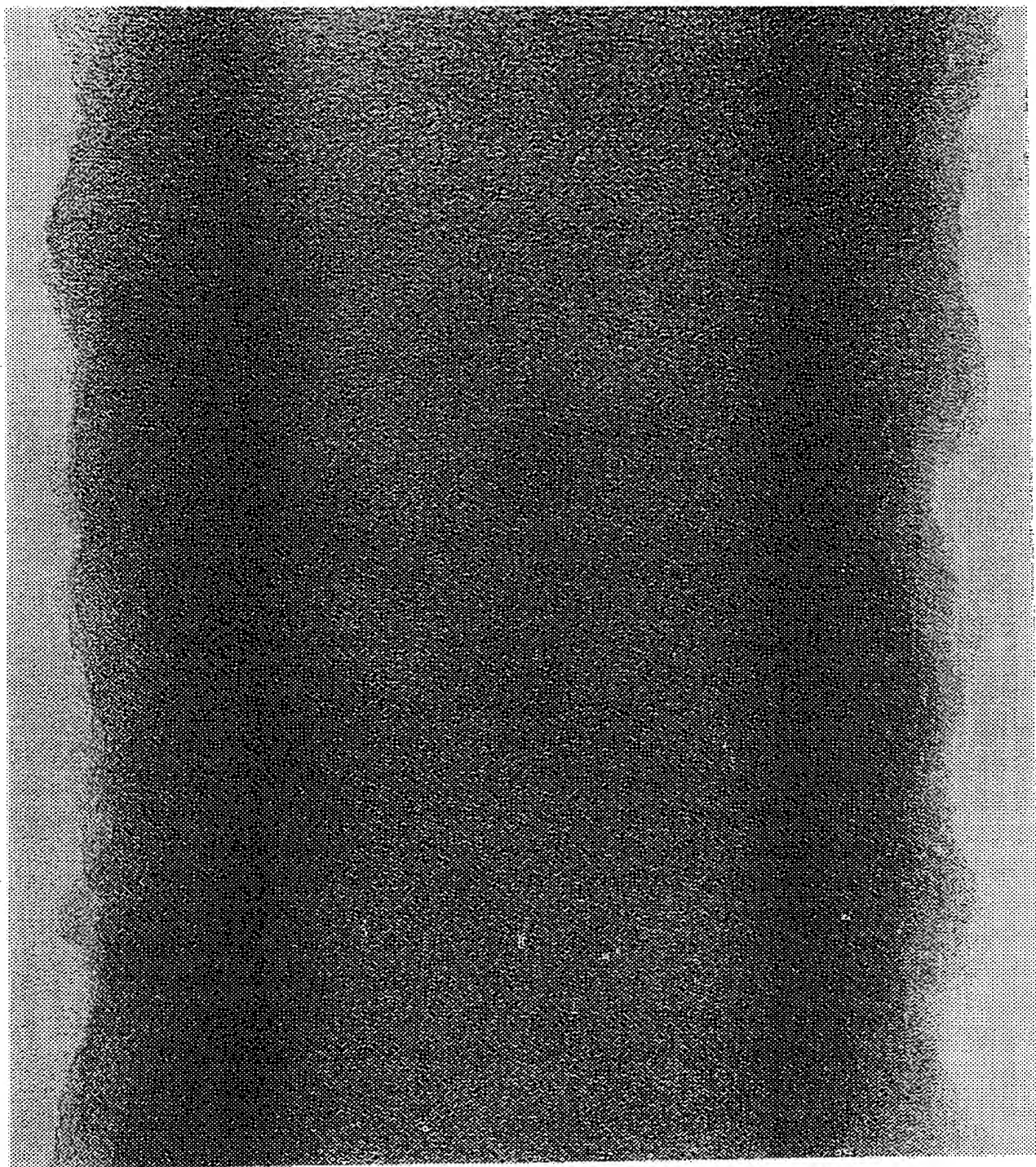
x300,000

FIG.3-A

差替え用紙 (規則26)

THIS PAGE BLANK (USPTO)

4 / 8



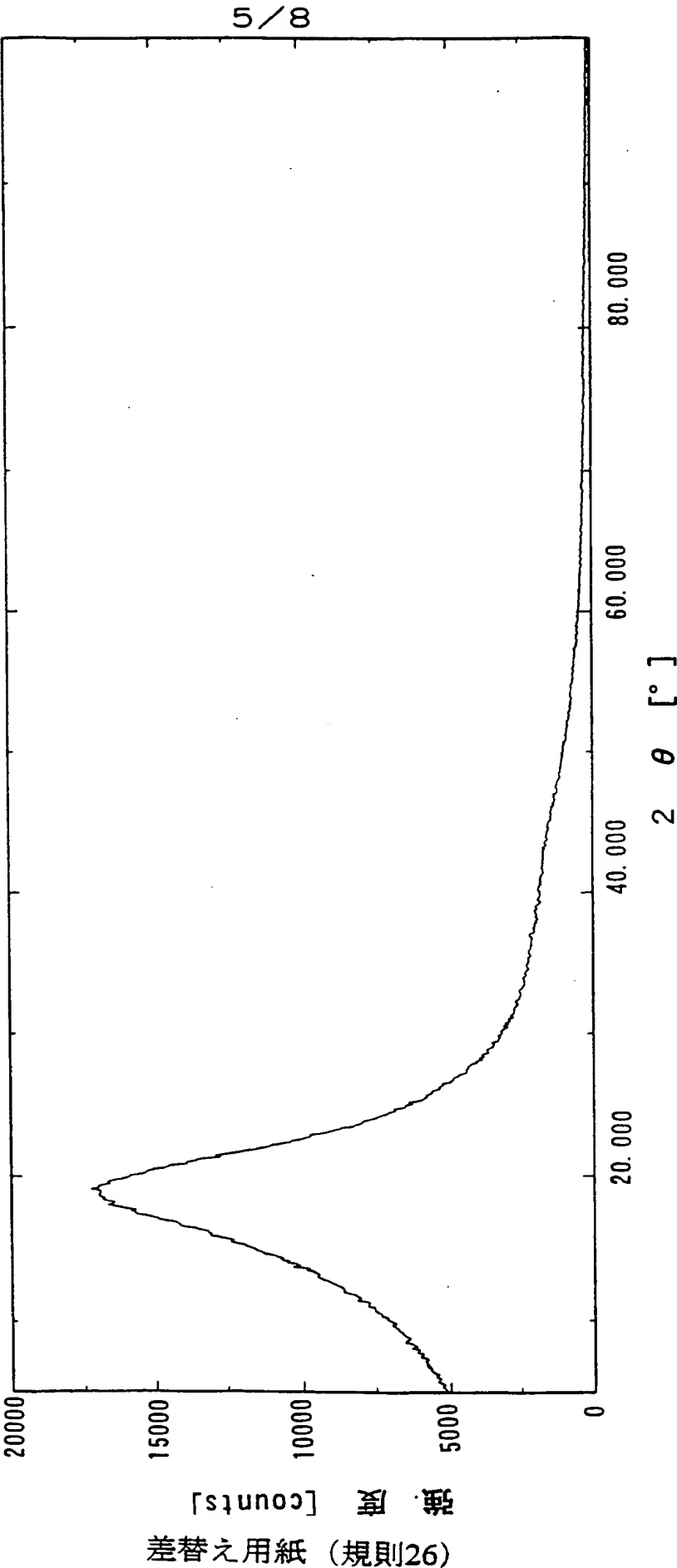
×1,500,000

FIG. 3-B

差替え用紙（規則26）

THIS PAGE BLANK (USPTO)

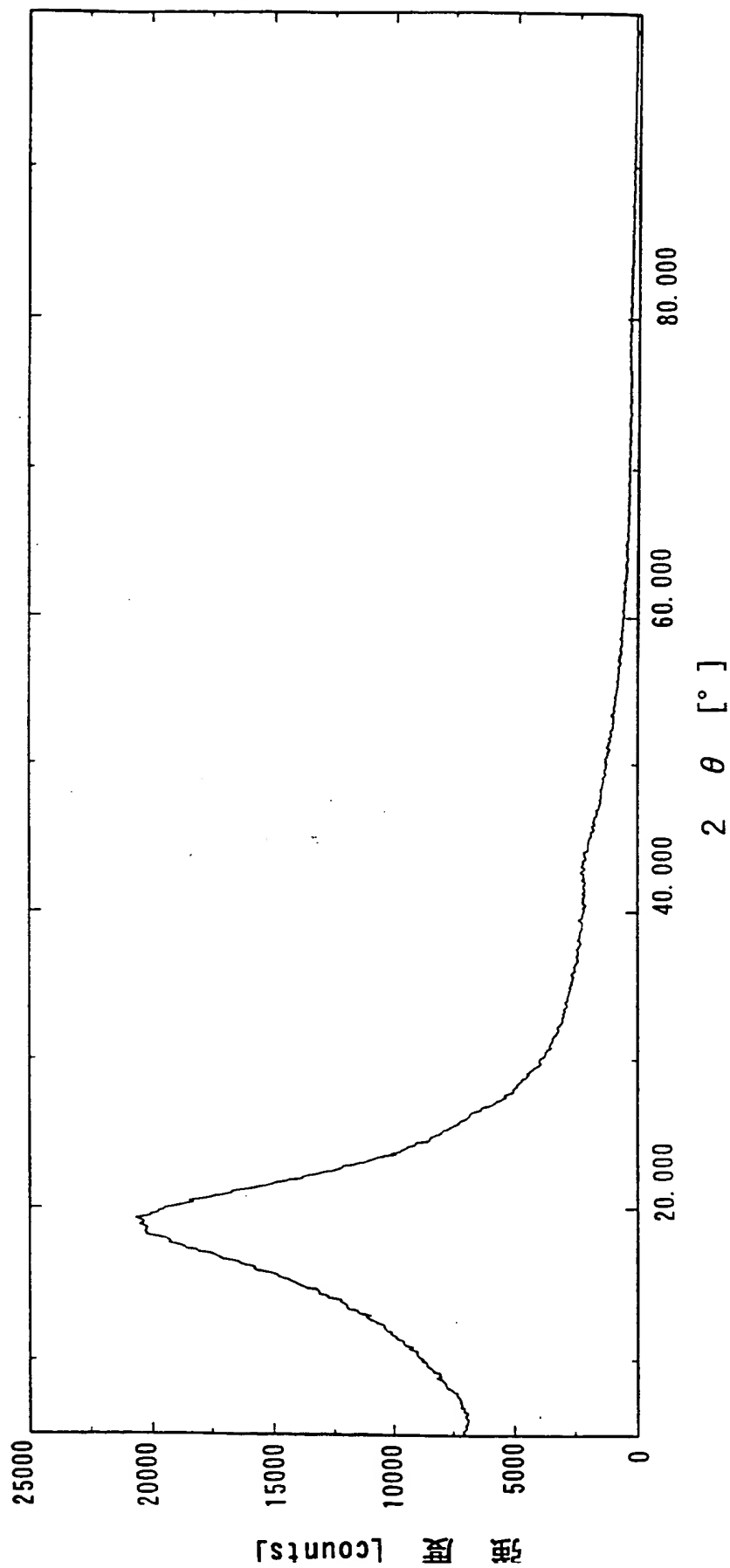
FIG. 4



THIS PAGE BLANK (USPTO)

6/8

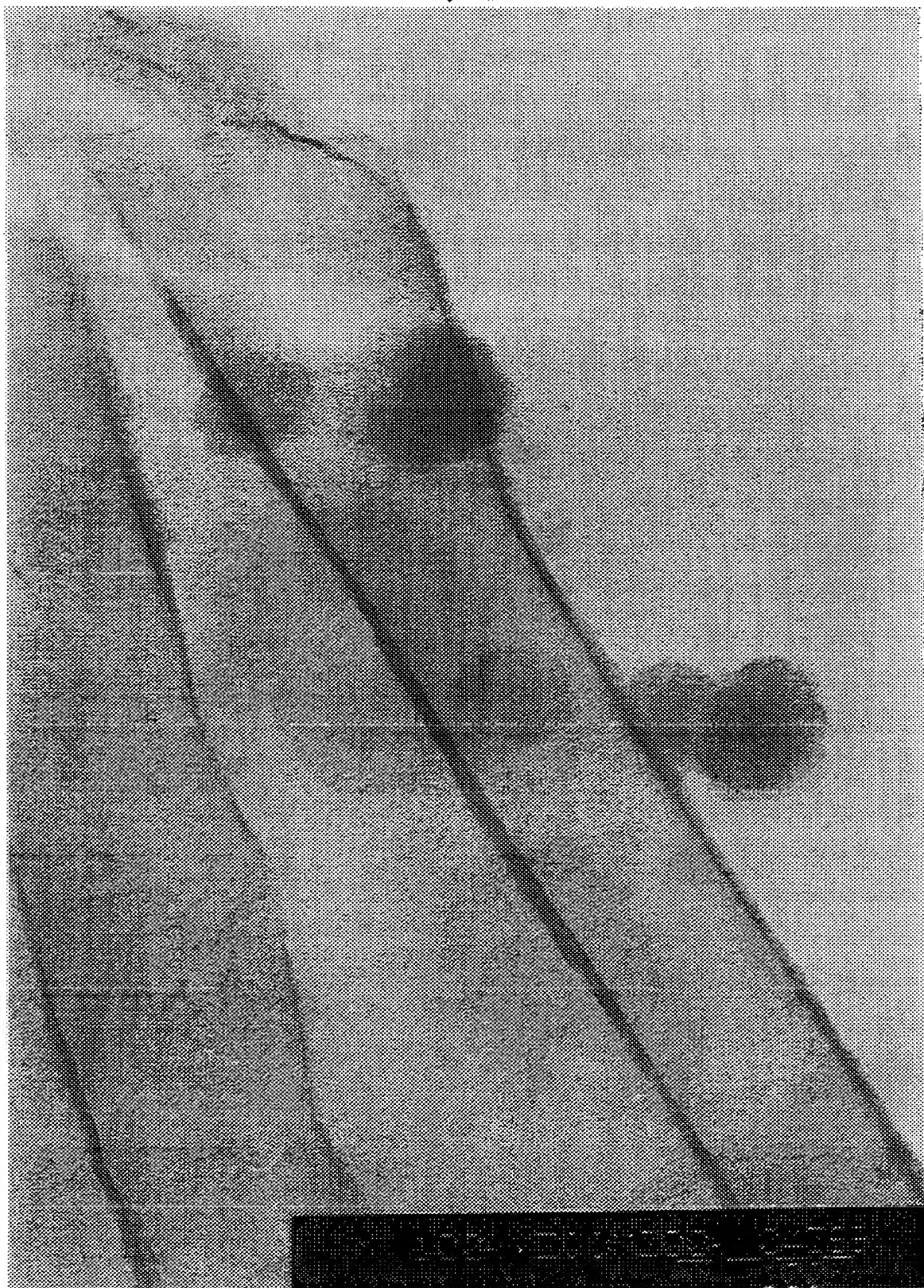
FIG. 5



差替え用紙 (規則26)

THIS PAGE BLANK (USPTO)

7/8



×150,000

FIG. 6-A
差替え用紙 (規則26)

THIS PAGE BLANK (USPTO)

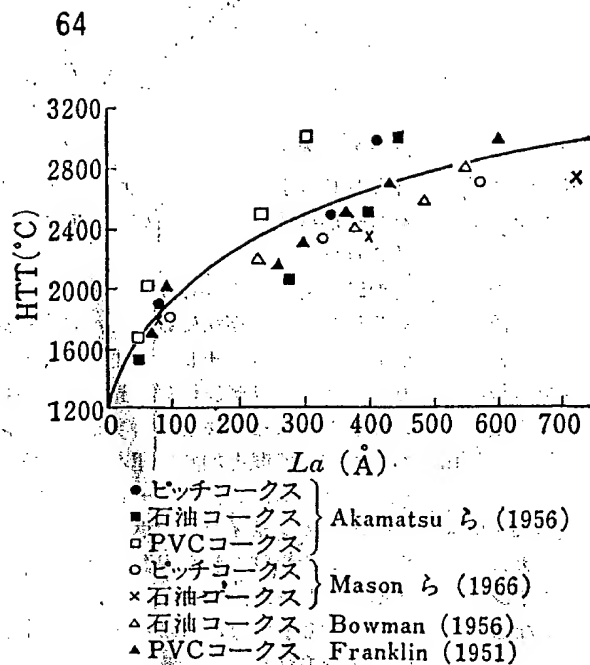


図 2.21 L_a と熱処理温度 との関係 (ソフトカーボン)

さ L_c および a 軸方向の大きさ L_a がそれぞれ求められる。なお L_c は (112) 回折線からも求めることができる。ソフトカーボンについての熱処理温度 (HTT) と L_a および L_c との関係をそれぞれ図 2.21, 図 2.22 に示す³⁷⁾。

iii) 黒鉛化度 (degree of graphitization) 黒鉛化が進むに伴って結晶構造のうえで、特徴的な変化を示す。子定数 $C_0 (=2d)$ に着目して、黒鉛化度を表示するいくつかの指標が提唱されている。

a) Franklin の p 値 Franklin³⁾ は多結晶黒鉛について、秩序層と無秩序層がランダムに混り合った図 2.23 のようなモデルを考え、前者の層間隔は 3.354 \AA , 後者のそれは 3.440 \AA 一定であって、ただ両者が隣り合って接する最初の層間 (図の c および d 位置) にのみ、中間値が存在するとして、そして黒鉛化の進行によって実測される見掛けの層間隔 d は減少していくが、これはそれらの平均値であって、任意の二つの隣接した層の間に、無

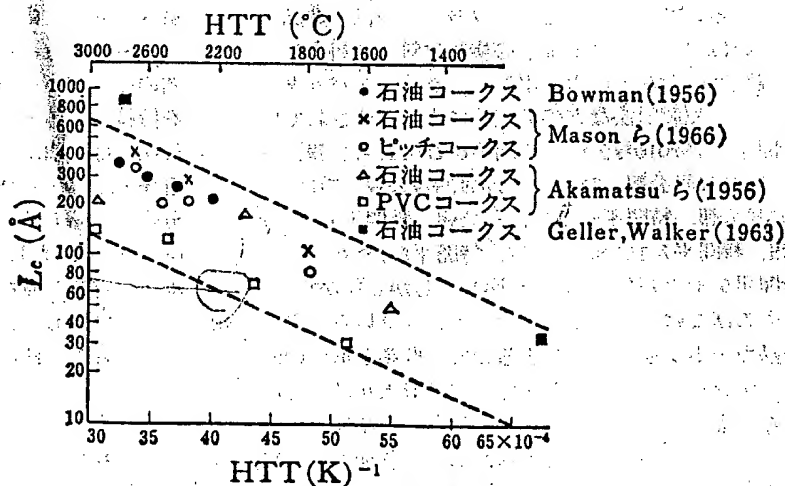
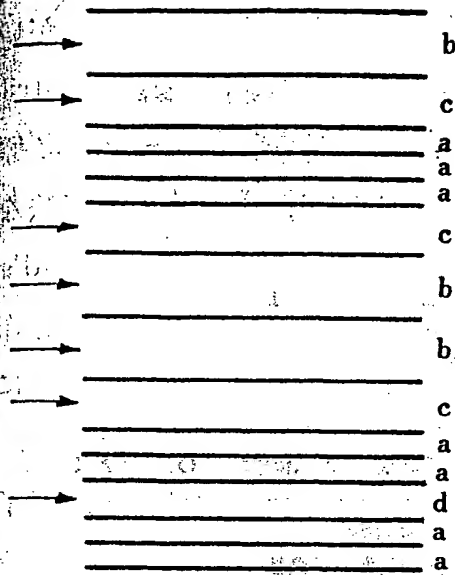


図 2.22 L_c と熱処理温度 との関係 (ソフトカーボン)

THIS PAGE BLANK (USPTO)



a: 秩序層間隔(3.354 Å)
 b: 無秩序層間隔(3.44 Å)
 c: aとbの隣り合う中間値
 d: aとaの隣り合う中間値
 (→印は無秩序の位置を示す)

図2.23 ソフトカーボンの層間隔モデル
 序層の存在する確率を p とすると、平均の層間隔 d は次式で与えられることを示した。

$$d = 3.440 - 0.086(1 - p^2) \quad \text{または} \\ = 3.354 + 0.086 p^2$$

この関係を図示すると図2.24の破線で示した曲線のようになり、実験結果(黒丸)と良い一致が見られる。この関係を用いて測定値 d より求められる $(1 - p)$ の値は、黒鉛化度を表わす一つの尺度としてよく用いられている。

なお Bacon³⁸⁾ は p の値の小さい(黒鉛化の進んだ)範囲における、実験値とのずれを修正するため次式を提案し

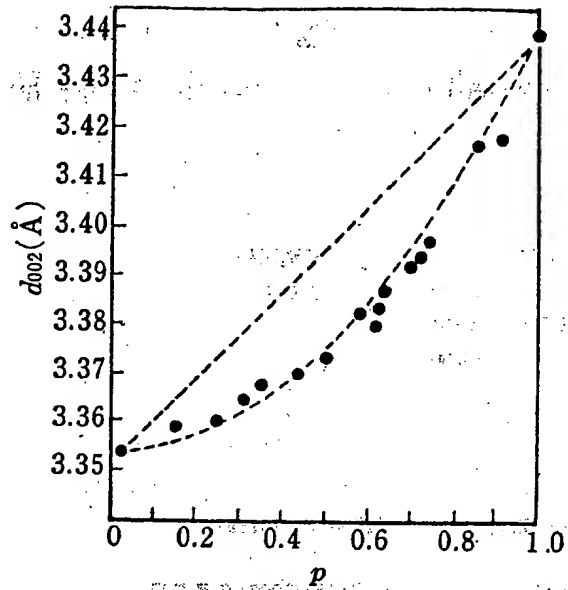


図2.24 平均層間隔(d)と無秩序層の存在確率(p)との関係

ている。

$$d = 3.440 - 0.086(1 - p) - 0.064 p \\ (1 - p) - 0.030 p^2(1 - p)$$

b) Warren の P_1 値 Warren³⁹⁾ は黒鉛化における構造変化過程を(100), および(101)回折線図形の変化から、フーリエ解析によって、二つの隣接する層面が、黒鉛結晶の正しい秩序配置をとる確率を P_1 として表示した。この P_1 と(001)回折線により測定された平均層間隔 d との間の関係は Bowman⁴⁰⁾ によって次のように示されている。

$$d = 3.35P_1 + 3.44(1 - P_1) \quad \text{または} \\ = 3.35 + 0.09(1 - P_1)$$

c) Mering と Maire の g 値

THIS PAGE BLANK (USPTO)

新・炭素工業

定価 5,900円

昭和55年10月20日 第1版発行

昭和61年7月1日 改訂版発行

◎著者 石川 敏 功

長 沖 通

発行所 株式会社 近代編集社

東京都江戸川区平井五丁目23-5-501

電話 (03) 613-0265, 郵便番号 132

振替口座 東京 2-29153

乱丁、落丁本はお取りかえいたします。

1473

ISBN 4-87403-000-9 C 3043-¥ 5900 E

THIS PAGE BLANK (USPTO)

⑪

(5)

「炭素系高機能材料ナノテクノロジー」 ワークショップ

講演要旨集

第1部 カーボンナノチューブ等ナノテクノロジー

期日 平成13年4月25日(水)

会場 JAホール

第2部 ダイヤモンド系ナノテクノロジー

期日 平成13年4月26日(木)

会場 早稲田大学 国際会議場

主催 新エネルギー・産業技術総合開発機構

共催 経済産業省

後援 独立行政法人 産業技術総合研究所、独立行政法人 物質・材料研究機構

協賛 (社)応用物理学会、(社)日本化学会、炭素材料学会、日本真空協会

(社)日本分光学会、(社)日本電子顕微鏡学会、(社)日本機械学会

(社)石油学会、(社)日本セラミックス協会、(社)表面技術協会

日本表面科学会、ニューカーボンフォーラム、ニューダイヤモンドフォーラム

(財)ファインセラミックスセンター

THIS PAGE BLANK (USPTO)

炭素系高機能材料ナノテクノロジーワークショップ

第1部 カーボンナノチューブ等ナノテクノロジー

日時 平成13年4月25日(水) 10:00～17:10
会場 JAホール
主催 新エネルギー・産業技術総合開発機構
共催 経済産業省
後援 独立行政法人 産業技術総合研究所、独立行政法人 物質・材料研究機構
協賛 (社)応用物理学会、(社)日本化学会、炭素材料学会、日本真空協会
(社)日本分光学会、(社)日本電子顕微鏡学会、(社)日本機械学会
(社)石油学会、(社)日本セラミックス協会、(社)表面技術協会、日本
表面科学会、ニューカーボンフォーラム、ニューダイヤモンドフォーラ
ム、(財)ファインセラミックスセンター

プログラム

総合司会 吉川 昌範 (ものづくり大学 技能工芸学部長)

主催者挨拶 10:00～10:05 西田 享平 新エネルギー・産業技術総合開発機構
基盤技術研究開発室長
来賓挨拶 10:05～10:10 徳増 有治 経済産業省 産業技術環境局
研究開発課 企画官

司会；古賀 義紀 (産業技術総合研究所)

- 1、10:10～10:50 FCTプロジェクトにおけるカーボンナノチューブ研究
湯村 守雄 FCTプロジェクト
サブグループリーダー
- 2、10:50～11:30 カーボンナノチューブのエレクトロニクス産業への展開
小園 裕三 株式会社日立製作所 日立研究所
材料デバイス研究センター長
- 3、11:30～12:10 カーボンナノチューブのニーズ動向
片桐 進 三菱商事株式会社 事業開発部
フラーレン・ナノチューブ グループリーダー

(昼食休憩 12:10～13:10)

THIS PAGE BLANK (USPTO)

司会；湯村 守雄（FCTプロジェクト）

4、13：10～13：50 カーボンナノチューブ・フラーレン技術の課題
飯島 澄男 名城大学 理工学部 材料機能工学科
教授

5、13：50～14：30 新炭素系物質のナノテクノロジー
高井 治 名古屋大学大学院工学研究科
教授

6、14：30～15：10 カーボンナノチューブ・ナノファイバーの産業応用
遠藤 守信 信州大学工学部 電気電子工学科
教授

（休憩 15：10～15：30）

パネルディスカッション

15：30～17：10

テーマ

「21世紀へ向けてのカーボンナノチューブ・フラーレン」

（座長） 吉川 昌範

（パネラー） 飯島 澄男

遠藤 守信

篠原 久典

曾根 純一

徳本 洋志

湯村 守雄

THIS PAGE BLANK (USPTO)

気相熱分解法によるカーボンナノチューブ、ナノファイバーの生成 と産業応用

遠藤守信、林 卓哉、金隆岩

信州大学工学部電気電子工学科

1. はじめに

気相成長炭素繊維 (VGCF) は、ベンゼン等の炭化水素を微小金属触媒を用いて 1100℃ 前後で熱分解することによって得られる。VGCF はその製法、特徴的な物理的性質、製造の低コスト性、微小サイズ等で通常の PAN 系炭素繊維と明確に差別化できる [1,2]。VGCF と同様のプロセスで製造された熱分解カーボンナノファイバーやナノチューブはその初期生成過程やチューブを構成するグラフェン層の構造の完全性などで単層及び多層のフラーレンチューブと大変似通っている。VGCF がフラーレン類と異なる点は、超微粒触媒金属や 5 員環等を含むような活性な部位がファイバーやチューブの成長点には不可欠で、それら触媒金属が通常はファイバーやチューブの先端内部に残る [2]。

気相熱分解ナノファイバーやナノチューブは、繊維軸に対して平行に比較的小さな炭素六角網平面が配向して配列して太さ部分を構成し、結果的に横断面が年輪状になっている [4]。この構造により優れた機械的強度、高い電気及び熱伝導性を示している。また、生成条件を厳密にコントロールすることにより、直径 10 μm 以上の太いファイバー、0.1 μm 程度のサブミクロンファイバー、30~50nm のナノファイバー、それ以下の直径のナノチューブ等の多様な径をもつ炭素繊維を生成することが可能であり (Fig.1(a))、かかる径のチューブ状物質の量産法として最も期待できよう。Fig.1(b)に見られるように、チューブ径が大きくなるに従ってチューブを構成するグラフェン層の平均層間距離が小さくなっていくことが分かる。これはある種のサイズ効果と考えられ、一つが多層ナノチューブであれば外径部と内径部に関わらず層間距離はほぼ一定である。この結果から大きい径のチューブに関しては局所的な積層構造を形成するためのエネルギーの方が積層欠陥構造によるエネルギーよりも大きいことが分かる。本ナノファイバーを特徴付けているのは、ファイバーの芯部にカーボンナノチューブが存在していることである (Fig.2) [3]。

THIS PAGE BLANK (USPTO)

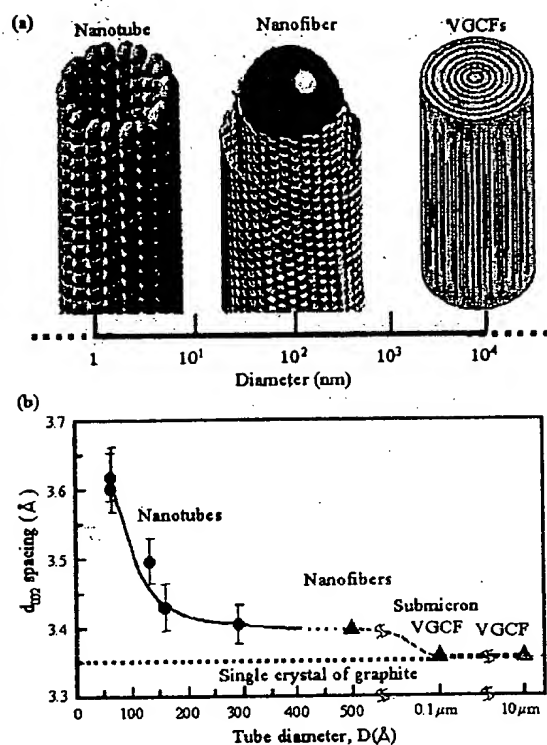


Fig. 1 (a) Schematic morphologies from thick fibers to carbon nanotubes, and (b) variation of interlayer spacing as a function of diameter.

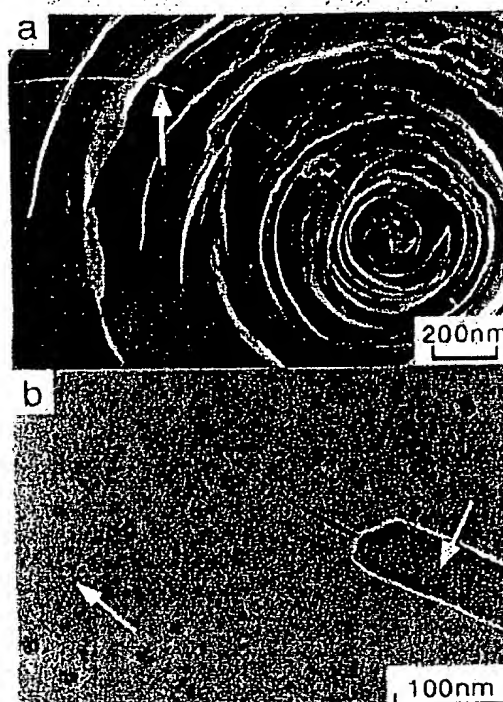


Fig.2 FE-SEM image (a) and TEM image (b) of carbon nanotubes extruded from broken carbon nanofibers.

これらのファイバーの大量生成の低コスト化、高純度化に力が注がれ、流動床法の開発により高温反応炉内での炭化水素と触媒粒子の 3 次元的な分散による均一な径のファイバーの高収率合成を連続的に行えるようになった。流動床法の開発により優れた物理的性質をもつファイバーの大量合成が低コストで可能となり[5]、ファイバーの多岐に渡る応用の研究に於いて有望な結果が次々に出てきている。

本報告では気相熱分解法によるナノファイバーやナノチューブの生成や構造について通常のレーザ法によるものと比較して概説し、合わせて大量用途を前提とした産業応用について述べる。

2. 熱分解法によるカーボンナノファイバーとナノチューブの生成

近年、カーボンナノファイバーやナノチューブの直径や密度、結晶性などを制御して生成することに対する関心が高まってきており、用途に適した材料設計がそれらの機能発現に不可欠なためである。フェロセン[Fe(C₅H₅)₂]を含んだベンゼン溶液を出発物質とした場合には、多くのパラメータの中でもキャリアガスの種類、

THIS PAGE BLANK (USPTO)

ガスの流量、出発物質の反応管内への導入法が重要な役割を果たす。。流動床法において以上のような条件を厳密に設定することで、均質性の高い径のナノファイバーやナノチューブを得ることができる。一般的にキャリアガスの流量を増やすと結晶性や繊維の密度が高くなり、ファイバーの先端形状にも変化が現れてくる。Fig. 3 に、流動床法によるナノファイバーやナノチューブの形成過程のモデルを示した。

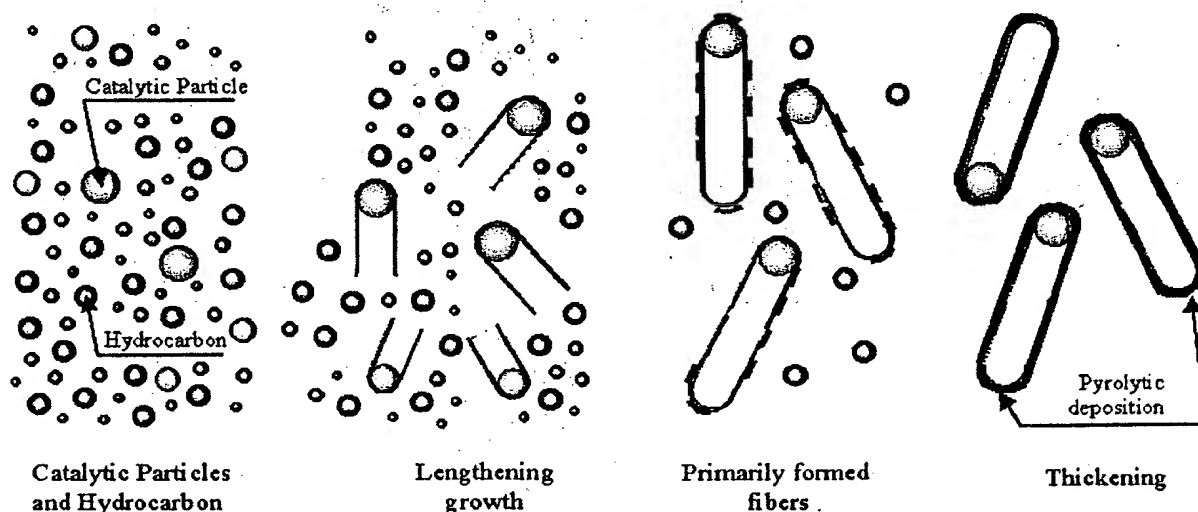


Fig.3 Schematic growth model of nanofibers in floating reactant method.

3. 高結晶性ナノファイバーと低結晶性ナノファイバーの比較

高流量のキャリアガスを用いることでファイバーのマクロな形状やミクロな構造に変化が現れてくる。低結晶性ナノファイバーの FE-SEM 像(Fig.4)から、変形したファイバーはグラファイト化の際の急激な密度低下とそれに伴う変形によって生じているものと考えられる。一方、高結晶性ナノファイバーの特徴はバンドル形成とファイバーの高い密度が挙げられる。また、熱処理による明確な変化は認められなかった(Fig.5)[6]。

低結晶性ナノファイバーは熱処理温度を 2000℃にしても明確な変化が現れず、ようやく 2800℃での熱処理によってラマンスペクトルの 2D ピークの強度が大きくなり、乱層構造からグラファイト型の構造に変化する。この事実は TEM 観察によっても確認された。Fig.6(c)に示すようにナノファイバーの場合は 2800℃で熱処理を施しても 100nm 以下というファイバー直径のためにグラファイト層が未発達である。

THIS PAGE BLANK (USPTO)

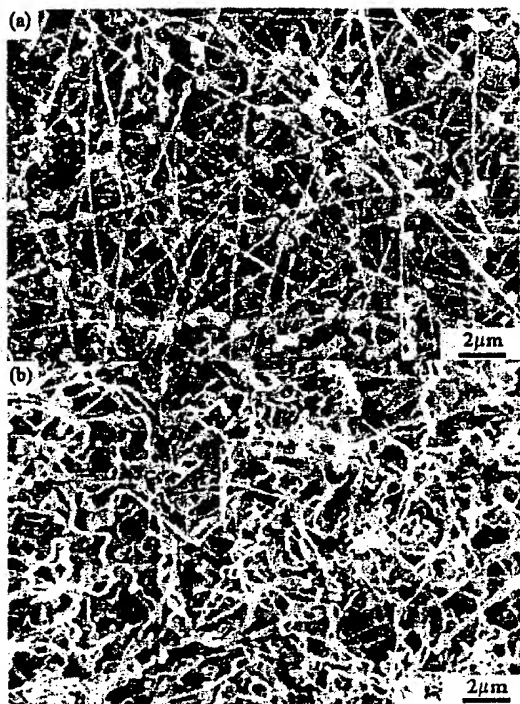


Fig. 4. FE-SEM images of (a) as-grown and (b) graphitized semi-crystalline

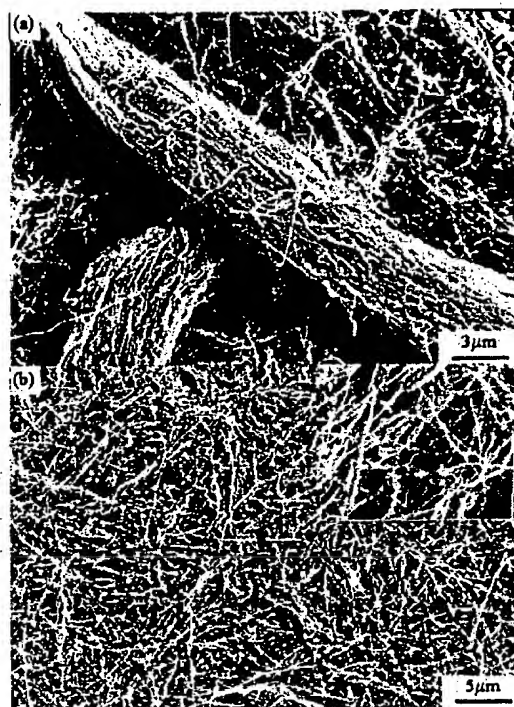


Fig. 5. FE-SEM images of (a) as-grown and (b) graphitized highly crystalline

一方、高結晶性ナノファイバーのラマンスペクトルは強度が大きく、as-grown 状態でもグラフェン層が良く発達しており(Fig.7)、高温で熱処理を施しても大きな変化が現れない。層間距離は 3.871 \AA で、この結果、ラマンスペクトルに依然として D-バンドが現れている。低結晶性ナノファイバーは熱処理を施すと発達したグラファイト構造に大きく変化するのに比べて高結晶性ナノファイバーが熱処理によって構造が変化しないのは両ファイバーの As-grown 状態でのミクロ構造とマクロな形状の違いによるものと推定される[2]。

また、グラファイト化された大きい径のファイバー(直径 $10 \mu\text{m}$)(Fig.8(a))と低結晶性ナノファイバー($0.1 \mu\text{m}$)(Fig.8(b))を STM で観察すると興味深い結果が得られた[8]。良く発達した領域、すなわちマイクロドメインがいずれのファイバーでも観察されたが、そのサイズがより太いファイバーと比較して低結晶性ナノファイバーではドメインが小さいことが分かった。この結果から熱処理によるマイクロドメインの成長はファイバーの径によって律せられていることが明確である。よって、太いファイバーほどマイクロドメインが大きく成長することになる。Fig.8(c)に示すようにグラファイト化された高結晶性ナノファイバー(直径 $0.1 \mu\text{m}$)[6]では乱れのない

THIS PAGE BLANK (USPTO)

表面構造が観察できる。このように表面にマイクロドメインが観察されない場合は、As-grown 状態ですでに表面にグラファイト化されやすい構造が形成されていたものと考えられる。以上から、ファイバー径の分布は低結晶性ナノファイバーのそれと大きな変化がないにもかかわらず、高結晶性ナノファイバーの結晶性から見たマイクロ構造は MWNT と非常に近いことが分かった。高結晶性ナノファイバーが As-grown 状態で先端部が開いていることから水素吸蔵や電解放射等の用途に有望である。

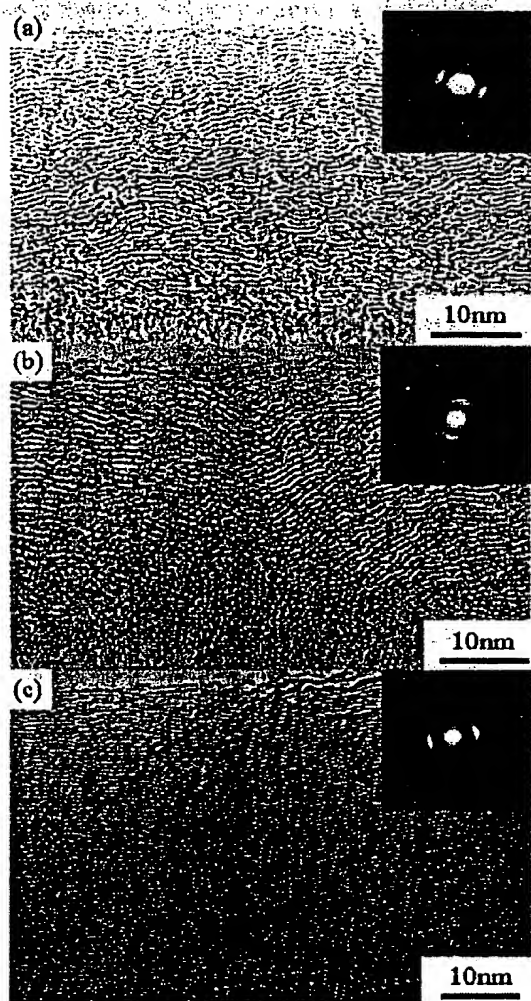


Fig. 6. TEM images of (a) as-grown, (b) $\text{HTT}=2000^{\circ}\text{C}$, and $\text{HTT}=2800^{\circ}\text{C}$ for semi-crystalline nanofibers; Inserted one: SAD patterns.

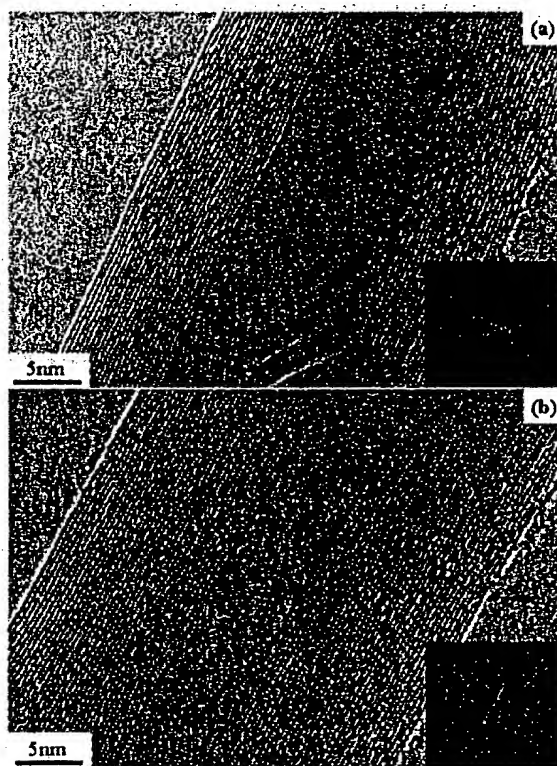


Fig. 7. TEM images of (a) as-grown and (b) graphitized highly crystalline nanofibers.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

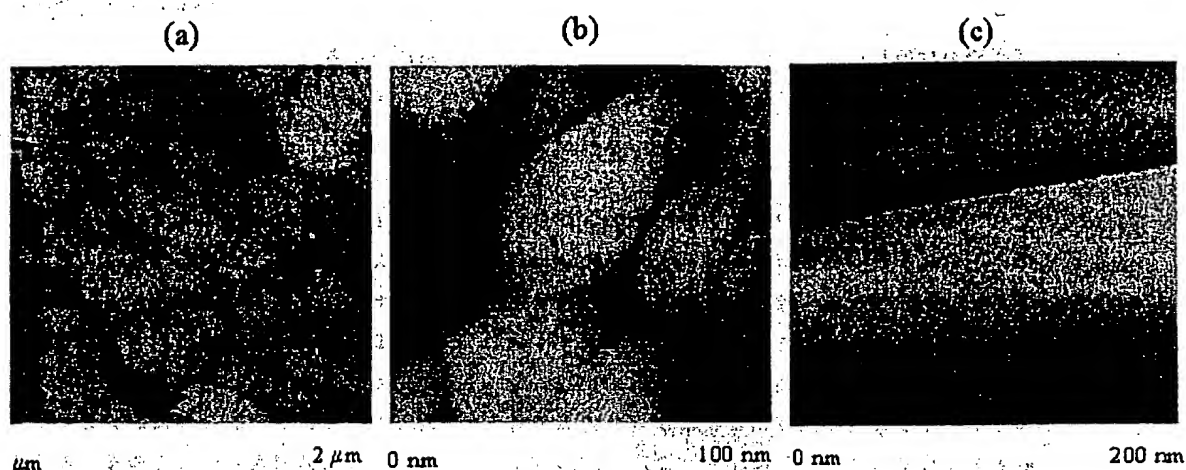


Fig. 8. STM images of (a) thick VGCFs, (b) semi-crystalline nanofibers and (c) highly crystalline nanofibers for graphitized samples.

4. 産業応用

高結晶性や直径が小さいことによる比表面積の大きさ等の特徴によりナノファイバーやナノチューブは、多様な複合材料のフィラーやリチウムイオン電池のアノードとその添加剤、電気 2 重層キャパシタの電極や添加剤などの電気化学的応用が比較的低コストで実現可能である。

これまでに実績から、カーボンナノファイバーがリチウムイオン電池の添加剤として大変有効であることが知られている[9]。10wt.%のグラファイト化されたナノファイバーを含む実際に用いられている電極の FE-SEM 像を Fig.9(a)に示す。これから、母相のグラファイト粒子中に均一にナノファイバーが分散していることが分かる。Fig.9(b)にアノード用人造黒鉛に添加されたグラファイト化ナノファイバーの重量パーセントによるリチウムイオン 2 次電池のサイクル特性の変化を示す。添加したファイバー量が増えるに従ってサイクル特性が向上し、10wt.%の時には 50 サイクル目までほぼ 100%の効率を示した。添加量が増えるとナノファイバーが電極のグラファイト粒子同士を首尾よく連結する役割を果たし、導電性ネットワークが形成されるためと考えられる。

このファイバーを電気 2 重層キャパシタの活性炭電極に添加するとカーボンブラックと比較して高電流密度領域での性能向上が見られ(Fig.10)、ファイバー添加による導電性ネットワーク形成によって抵抗値が低下することを示している[10]。このキャパシタは電気自動車や燃料電池車にとって非常に重要な位置を占めよう。

THIS PAGE BLANK (USPTO)

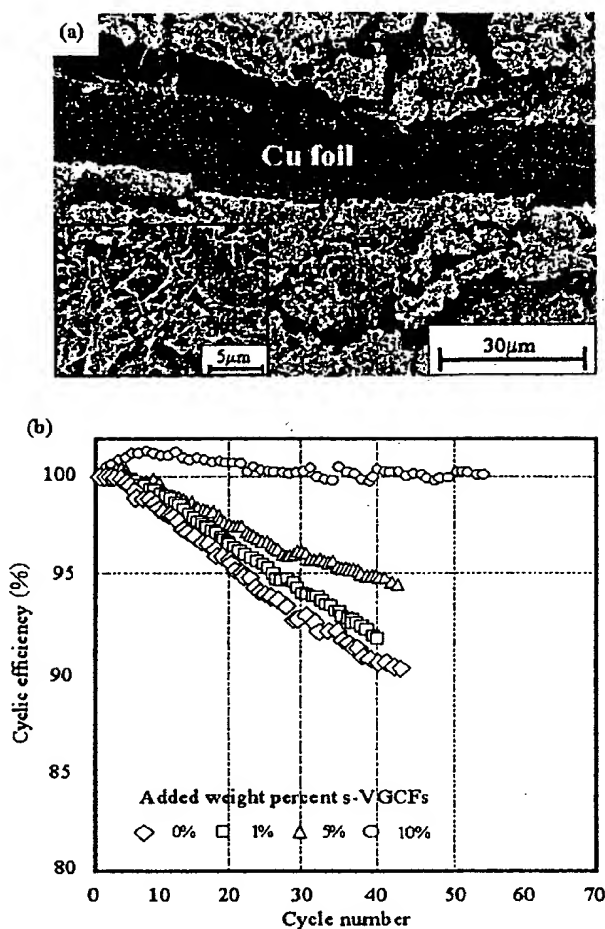


Fig. 9 (a) FE-SEM image of synthetic graphite-based electrode containing pyrolytic carbon nanofiber and (b) cyclic efficiency as a function of weight percent of pyrolytic nanofibers.

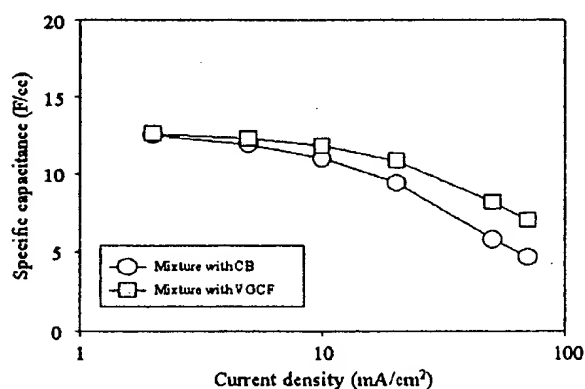


Fig. 10 Variation of specific capacitance for two types of electrode containing pyrolytic nanofiber and carbon black, respectively.

ナノファイバーをリチウムイオン 2 次電池の添加剤として用いる際の優れた特徴をまとめると以下になる[9]。

ファイバー径が小さければ電極材の中に均一に分散させることが可能であり、電解液と反応する表面積も大きくすることができる。

(1) 電極の導電性が向上するのは、ファイバー自身を持つ優れた電気伝導性に由来しており、ファイバーがアノード材料内のグラファイト粒同士を連結しマット状物質を形成したためである。

(2) 従来のウイスキーとは対照的にカーボンナノファイバーは層間化合物を形成することが可能であるため、ファイバー添加によるアノードの容量低下を抑えることが可能である。

(3) マット状構造を形成することにより柔軟性に富んだ電極シートを得ることが可能である。

(4) ファイバーがリチウムイオン挿入に伴い生じる歪みを吸収するために電極の耐久性、サイクル特性が著しく向上する。

(5) ファイバーの均一な分散により電解液がより浸透しやすくなる。

なっている。

THIS PAGE BLANK (USPTO)

- (6) カーボンブラックに比べてリチウムイオン2次電池のサイクル特性が顕著に改善される。

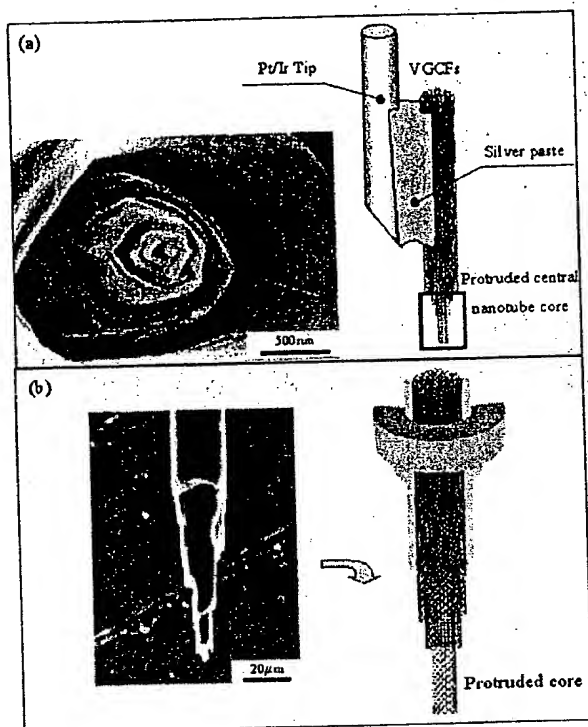


Fig. 11 (a) Schematic diagram of VGCF-tip assembly as tip of STM, (b) electrochemical etched thick VGCFs as field emitter.

以上に挙げたカーボンナノファイバーの優れた性質により、近い将来には電気伝導性の改善が求められるような種々の電気化学システムのフィラー材としての用途が広がるものと見込まれる。

これまでにカーボンナノチューブをSTMのプロブや電界放射エミッターとして利用する研究が数多く報告されている。Fig.11(a)はVGCFの芯の部分をSTMプロブとして用いた際の模式図である。またFig.11(b)はVGCFの先端部を電気化学エッチングすることにより芯の部分を露出せしめた電界放射エミッターの模式図である。

カーボンナノチューブはその優れた諸特性により、軽量で高強度の構造材用複合材への応用や金属的/半導体的性質を利用した電子材料分野での応用、そしてマクロとナノ領域を橋渡しする材料としての産業用とが期待できる[11]。これらの特性を最大限に活用するためには高品質のカーボンナノファイバーやナノチューブを安価に生成する手段の開発が極めて重要である。この点で熱分解法による大量合成はきわめて有望である。

5. 参考文献

1. M. Endo, CHEMTECH, 18, 568-576 (1998).

THIS PAGE BLANK (USPTO)

2. M. Endo, R. Saito, M.S. Dresselhaus and G. Dresselhaus, Carbon Nanotubes; Preparation and Properties edited by T.W. Ebbesen, Chapter 2, 35-110 (1997).
3. M. Endo, K. Takeuchi, K. Kobori, K. Takahashi, H.W. Kroto and A. Sarkar, Carbon, 33, 873-881 (1995).
4. M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, K. Sugihara, I.L. Spain and H.A. Goldberg, Graphite Fibers and Filaments, Springer-Verlog, Berlin Heidelberg New York London Paris Tokyo (1988).
5. Showa denko's catalog, Fine carbon, V.G.C.F. (1997).
6. M. Endo, Y.A. Kim, S.H. Hong, T. Matushita, T. Takeda, T. Hayashi and M.S. Dresselhaus, Carbon (2000) (In Press)
7. R. Kamalakaran, M. Terrones, T. Seeger, Ph. Kohler-Redlich, M. Ruhle, Y.A. Kim, T. Hayashi and M. Endo, Applied Physics Letters, 77, 1-3 (2000).
8. Y.A. Kim, T. Matushita, T. Hayashi, M. Endo and M.S. Dresselhaus, Carbon (2000) (In Press).
9. M. Endo, Y.A. Kim, T. Hayashi, K. Nishimura, T. Matushita, K. Miyashita and M.S. Dresselhaus, Carbon (Review paper) (2000) (In Press).
10. M. Endo, T. Takeda, Y.J. Kim, K. Koshiba, K. Ishii, Carbon Science, 1, 91-97 (2000).
11. M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus and P.C. Eklund, Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes, Academic Press (1996).

THIS PAGE BLANK (USPTO)